

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS

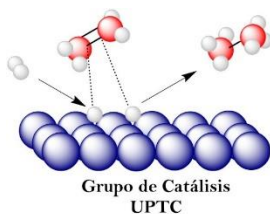
ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA



**FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS COMO PROCESOS COMBINADOS EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DERIVADAS DE LA PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL DE LÁCTEOS.**

MÓNICA SIRLEY HERNÁNDEZ LAVERDE



Grupo de Catálisis
UPTC



COLCIENCIAS
Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación

Tunja, 2017

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA



**FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS COMO PROCESOS COMBINADOS EN EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DERIVADAS DE LA PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL DE LÁCTEOS.**

Trabajo de Investigación como requisito parcial para optar al grado de Magister en Química

MÓNICA SIRLEY HERNÁNDEZ LAVERDE

Directora:

Dra. Julie Joseane Murcia Mesa

Co-director:

Dr. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento

Tunja, 2017

ACTA

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA

COMITÉ DE CURRÍCULO

El día ____ de _____ de _____, el (la) señor(a) _____ realizó la sustentación pública de su trabajo de grado titulado _____. Los jurados designados según el Artículo 36 del Acuerdo 052 de 2012, acordaron asignar una nota final del trabajo de grado igual a _____, correspondiente a la escala cualitativa de _____ (Artículo 40 del Acuerdo 052 de 2012).

Para constancia de lo anterior, firman:

Director de Posgrados Facultad de Ciencias

Coordinador Programa de Maestría
en Química

Jurado 1

Jurado 2

Director del Trabajo de Grado

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso por el don de la vida, por la oportunidad que me da de aprender cada día, además de ser mi fortaleza en este camino.

A mi hijo Ian Nicolás por ser la fuerza que me impulsa a luchar cada día, ese motor que nunca para, por el inmenso amor y ternura que me brinda.

A mi esposo Darío por brindarme su amor, fortaleza y apoyo para seguir adelante, por ser mi compañero incondicional en este camino de la vida, por todos los momentos vividos y por todos los que nos faltan.

A mis padres Manuel y Olga por su enseñanza y ayuda en todo momento, por todos los valores que nos enseñan y porque de ellos he aprendido a luchar.

A mis hermanos Libardo, Edison y Viviana.

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido en mi formación.

Gracias, a todos ellos debo lo que soy y este logro alcanzado.

MÓNICA S. HERNÁNDEZ LAVERDE

AGRADECIMIENTOS

Doy infinitas gracias a Dios por guiarme en cada paso de la vida y porque gracias a él todo es posible, a mi familia por el apoyo incondicional que me han brindado siempre y en especial en esta etapa de mi vida.

A los integrantes del grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por acogerme nuevamente y en especial a mis directores la Dra. Julie Joseane Murcia y el Dr. Hugo Alfonso Rojas por su asesoría, entrega, dedicación y porque con su experiencia y enseñanzas han fortalecido mi aprendizaje y mejorado el proceso de formación en el área de la investigación. Al Dr. Efren Muñoz por su valioso aporte del conocimiento en el tema de floculación.

A las empresas procesadoras de lácteos ubicadas en el departamento de Boyacá que permitieron el muestreo de los efluentes y a la Procesadora de Lácteos PESLAC S.A.S. por la carta de aval para poder desarrollar la investigación presentada en la convocatoria 733.

Finalmente agradecer a la gobernación de Boyacá por el financiamiento de este proyecto con recursos provenientes del Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología e Innovación (FCTel) del sistema general de regalías (SGR) bajo la convocatoria 733 para la formación de capital Humano de alto nivel del departamento de Boyacá y Colciencias.

RESUMEN

El vertimiento de aguas residuales provenientes de industrias procesadoras de lácteos, representa en la actualidad una problemática ambiental latente a nivel nacional, el tratamiento de la elevada carga de contaminantes orgánicos y microbiológicos que contienen estos efluentes es de gran interés ya sea para su potencial reutilización o para dar cumplimiento a lo exigido en la resolución 0631 de 2015 del Ministerio Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones”. En la presente investigación se estudiaron los métodos de floculación y fotocátalisis como alternativa en el tratamiento de estos efluentes. La floculación como tratamiento primario tiene por objeto reducir la carga inicial de sólidos suspendidos, permitiendo aumentar el paso de la luz al interior del sistema de reacción, lo cual es fundamental durante el proceso fotocatalítico posterior. La fotocátalisis, por su parte, se fundamenta en la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que permiten la oxidación de materia orgánica y tiene un efecto bactericida debido a la descomposición de la membrana externa de la célula microbiana, causada por la peroxidación de los fosfolípidos por acción de los radicales $\bullet\text{OH}$.

En este documento se presentan los resultados del diagnóstico inicial de las aguas residuales provenientes de 6 empresas procesadoras de lácteos ubicadas en el departamento de Boyacá, el cual permitió establecer que en promedio el 40% de los parámetros exigidos en el artículo 12 de la Resolución 0631 de 2015 se encuentran por encima de los límites máximos establecidos en dicha normatividad, así, la demanda química de oxígeno (DQO) presenta valores superiores a 4700mg/L siendo éste el parámetro con mayor grado de incumplimiento; además, se encontró una elevada carga de microorganismos patógenos en los efluentes analizados. Los resultados derivados del análisis preliminar de las aguas residuales demuestran la necesidad imperativa de aplicar un tratamiento efectivo a las aguas residuales provenientes de las industrias procesadoras de lácteos en Boyacá.

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron diferentes materiales floculantes y fotocatalizadores orientados al tratamiento de estos efluentes. Inicialmente, se sintetizó un floculante catiónico orgánico biodegradable, cuya actividad se comparó con el comportamiento de dos floculantes comerciales. Los fotocatalizadores sintetizados se basaron en dióxido de titanio modificado por procesos de fluorización y sulfatación esto a fin de mejorar las propiedades fotocatalíticas de estos sólidos. Para efectos de comparación se usó como material de referencia el TiO_2 comercial.

Los materiales sintetizados se sometieron a una amplia caracterización estructural, morfológica y superficial, usando diferentes técnicas de análisis. Los espectros obtenidos por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitieron determinar la presencia de grupos amino en floculantes e identificar la presencia de una poliacrilamida en los floculantes comerciales. En el caso de los fotocatalizadores, por FTIR se encontró que el TiO_2 sulfatado presenta el mayor grado de hidroxilación y de igual forma fue posible encontrar bandas características de grupos sulfato. Los análisis de caracterización también permitieron determinar que las modificaciones aplicadas al TiO_2 causan cambios en las propiedades fisicoquímicas de este óxido llevándolo a obtener una mayor área superficial y a presentar únicamente la fase cristalina anatasa, las propiedades ópticas también se modifican levemente después de la fluorización y sulfatación.

Como se mencionó anteriormente, los materiales floculantes y fotocatalizadores se evaluaron en el tratamiento de las aguas residuales de industrias procesadoras de lácteos; inicialmente, se estudió el desempeño de 7 floculantes comerciales y de uno sintetizado en el laboratorio, a partir de ello se determinó la concentración óptima para su aplicación encontrándose que el material comercial FL31N a una concentración de 18ppm presentó la mejor efectividad, lo que se atribuye a su alta carga catiónica, lo cual favorece la neutralización de cargas en el agua residual de la industria procesadora de lácteos ayudando así en la formación del flóculo.

Luego del tratamiento primario se evaluó el efecto bactericida de la luz UV sobre las muestras de agua residual, encontrándose una disminución de la carga microbiana de 80 y 99,5% de la especie *E. coli* usando intensidades de luz de 30 y 120 W/m^2 , respectivamente, de igual

manera se logró una disminución de 85,6 y 99,8% en los coliformes totales y otras enterobacterias en 58,0 y 99,8% con intensidades de luz de 30 y 120 W/m², respectivamente.

A fin de potencializar el efecto de la luz UV, se evaluó la efectividad de los materiales fotocatalíticos en el tratamiento de los efluentes. La literatura indica que los procesos de fluorización y sulfatación permiten la optimización de las propiedades fotocatalíticas, sin embargo, es de conocimiento general que la efectividad global del tratamiento depende del sustrato a degradar., En la presente investigación se evaluó una matriz de muestra de alta complejidad, razón por la cual es posible que la efectividad de los materiales fluorizados y sulfatados disminuya, teniendo en cuenta la alta carga contaminante presente en estos efluentes. La mayor efectividad se encontró con el material P25 lo que se atribuye a su bajo tamaño de grano y la mejor homogeneidad de la muestra a tratar observada durante el tratamiento.

Por último, se evaluó la combinación de los tratamientos Floculación-Fotocatálisis a intensidades de 30 y 120 W/m² donde se evidenció el mejoramiento de los resultados comparados con los obtenidos en los tratamientos por separado, se logró mejorar la efectividad promedio en 5,2% comparado con la fotocátalisis, se estudió también el efecto de aumentar la concentración del fotocatalizador y el tiempo de reacción hasta 10 horas donde se evidenció la formación de nuevas especies de compuestos orgánicos, los cuales son más resistentes al tratamiento, se evaluó el reciclaje del fotocatalizador evidenciando la pérdida potencial de actividad.

Finalmente, al usar el floculante comercial FL31N a concentración de 18ppm, 1 g/L de P25 como fotocatalizador, 5 horas de tratamiento e intensidad de luz de 30 y 120 W/m² se logró reducir la DBO₅, grasas y aceites, sólidos suspendidos totales y sólidos sedimentables, dureza cálcica y total, sulfatos, turbiedad y color en las muestras tratadas cumpliendo los límites exigidos en la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. El único parámetro que se redujo pero no alcanzó los límites establecidos en la normatividad fue la DQO. En cuanto a la carga microbiológica se consiguió la eliminación total de la bacteria *E. coli* y reducción del 99,99% de coliformes totales y otras

enterobacterias. Estos resultados demuestran el aporte del trabajo realizado en el tratamiento de los efluentes de industrias procesadoras de lácteos y su potencial reutilización.

A continuación se explican detalladamente cada uno de los resultados obtenidos a lo largo de la investigación.

ABSTRACT

Wastewater coming from dairy industry shedding currently represents a latent environmental problem in Colombia. The treatment applied to these effluents has been focused in the elimination of organic pollutants and microorganism, thus leading to achieve the potential recycle of these effluents and to compliance normativity expressed in the resolution 0631 of 2015 of Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible for dumping wastewater. In the present research, flocculation and photocatalysis were employed in treatment of these effluents. Flocculation, as the primary treatment, had been focused in the reduction of suspended solids, thus this increasing the passage of light to the reaction system, which is fundamental during the photocatalytic process. Photocatalysis is based on the formation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), which allow the oxidation of organic matter and also have bactericidal effect due to the decomposition of the bacteria cell wall by peroxidation of the phospholipids, due this is mainly to the action of the $\bullet\text{OH}$ radicals.

This document presents the results of the initial analysis of wastewater coming from 6 dairy industries located in Boyacá, Colombia. This analysis allow to determine that an average of 40% of the parameters requested in the Article 12 of resolution 0631 was over the permitted range, COD (chemical oxygen demand) had values higher than 4700 mg/L, this is the parameter with the greatest non-compliance, also it was found a high load of pathogenic microorganisms, thus demonstrating the need to treat wastewater coming from the dairy industry. In the present work different flocculating materials and photocatalysts have been synthesized and employed in the treatment of these effluents. Firstly, a biodegradable organic cationic flocculant was synthesized, which was compared with two commercial flocculants. The synthesized photocatalysts were based on titanium dioxide, and they were modified by fluorination and sulfation processes, in order to improve the photocatalytic properties of solid, commercial TiO_2 was used as a reference.

The synthesized materials were deeply characterized by different techniques. By Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) it was possible to identify bands assigned to amine and confirm the presence of a polyacrylamide in the commercial materials. In the case of the

photocatalysts, by FTIR it was found that S-TiO₂ presented the highest degree of hydroxylation, also it was possible to find bands characteristic of sulfate groups. The characterization study also allowed us to observe that, the modifications applied to TiO₂, lead to modify the physical chemical properties of this oxide leading to obtain highest surface area and to obtain only the crystalline phase Anatase, also the optical properties were slightly modified after fluorination or sulfation.

The effectiveness of the flocculants and photocatalytic materials was evaluated in the treatment of wastewater coming dairy industries. Firstly, 7 commercial flocculants and the lab prepared flocculant were evaluated and it was determined optimum concentration for its application, the best effectiveness was achieved by using the commercial material called FL31N at 18ppm. This behavior can be explained taking into account the high cationic charge of this material, which that favors the neutralization of charges in the wastewater, leading to improve the formation of the floccule.

After primary treatment, it were evaluated the effects of the light intensity in the photolysis reaction for the treatment of effluents coming from dairy industry, the bactericidal effect of light was evidenced in these tests which were carried out at 30 W/m². In these tests it was possible the reduction of 80% of *E. coli* load, 85.6% of coliforms total and 58.0% of other enterobacteriaceae were also eliminated. A similar behavior was observed in the photocatalytic tests carried out at 120 W/m².

Different studies reported in the literature have indicated that fluorination and sulfation allow to optimize the photocatalytic properties, however, it is well known that the effectiveness of the treatment depends on the substrate to be degraded. In the present research it was evaluated a highly complex sample matrix for that reason it is possible that the effectiveness of fluorinated and sulfated materials in the treatment of these samples decrease. The highest effectiveness was achieved by using P25 as photocatalysts, it can be explained by the low grain size and the best homogeneity with the sample to be degraded.

Finally, the combination of Flocculation-Photocatalysis treatments was evaluated at intensities of 30 and 120 W/m². In these analyzes were obtained the best results compared whit the use of the individual treatments. It was found that the average effectiveness was increased in 5.2% compared to photocatalysis. In this work also analyze the effect of increasing the photocatalyst concentration and the reaction time up to 10 hours. From these tests it was evidenced the formation of new species of organic compounds which have demonstrated to be more resistant to the treatment, also in the recycle of the photocatalyst was observed loss of activity in each use.

The reduction of BOD₅, fats and oils, total suspended solids and sediments solids, calcium hardness and total hardness, sulfates, turbidity and color was achieved using the commercial material FL31N at 18ppm as flocculant, 5 hours of photocatalytic treatment by using 30 and 120 W/m² of light intensity and 1 g/L of P25 as photocatalyst, the samples thus treated are under the maximum limits indicated in the resolution 0631 of 2015 of Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. On the other hand, the COD was also reduced, however, it was not possible to obtain suitable results according with the Colombian normative. Total elimination of *E. coli* and reduction of 99.99% of total coliforms and other enterobacteriaceae were achieved. This demonstrates the contribution of this research in the treatment of effluents coming from dairy industries and its potential reuse.

This document explains in detail the results obtained throughout the research.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	18
1.1	FLOCULACIÓN	20
1.2	PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO's).....	22
1.3	CONTAMINACION DERIVADA DE LA INDUSTRIA DE LÁCTEOS EN BOYACÁ	32
2.	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	38
3.	EXPERIMENTAL.	39
3.1	TOMA Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.	39
3.2	ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL	40
3.3	ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.	46
3.4	SÍNTESIS DE MATERIALES	48
3.5	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.....	49
3.6	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES.....	52
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1	ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO INICIAL DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.	55
4.2	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	58
4.3	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES	69
4.4	EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO COMBINADO FLOCULACION-FOTOCATÁLISIS	86
5.	CONCLUSIONES.....	98
6.	RECOMENDACIONES	100
7.	REFERENCIAS	101
8.	ANEXOS	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Relación entre la Intensidad de iluminación y la velocidad de reacción. Tomado de Blanco y colaboradores [22]	24
Figura 2. Proceso redox en la reacción de fotocátalisis basada en TiO_2 adaptado de Parra, Murcia y colaboradores [23, 26] [23][26].	26
Figura 3. Procesos superficiales durante la calcinación del TiO_2 sulfatado. Adaptado de Maicu, 2010 [43]	31
Figura 4. Transferencia y transformación de radicales hidroxilo en la superficie de TiO_2 y F- TiO_2 bajo irradiación UV. Adaptado de Park y colaboradores [35].	32
Figura 5. Adaptado de Mapa de Ubicación geográfica de las Empresas del clúster de derivados lácteos en el departamento de Boyacá [8].	33
Figura 6. Espectros FT-IR de los floculantes	58
Figura 7. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales floculantes	59
Figura 8. Potencial zeta del floculante FL31N	60
Figura 9. Potencial zeta del floculante FL40N	61
Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X para fotocatalizadores basados en TiO_2	63
Figura 11. Espectros UV-Vis DRS para fotocatalizadores basados en TiO_2	64
Figura 12. Grupos hidroxilo superficiales presentes en el TiO_2 . Adaptado de Araña y colaboradores [72]	64
Figura 13. Espectros FT-IR de los fotocatalizadores analizados en la región entre 4000 y 2400 cm^{-1}	65
Figura 14. Espectros FTIR de los fotocatalizadores analizados en la región entre 1800 y 1000 cm^{-1}	66
Figura 15. Espectros XPS para los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, A): región Ti 2p, B): región O 1s y C): región F 1s.	68
Figura 16. Fotografía de la evaluación de floculantes.	70
Figura 17. Evaluación de la concentración óptima del floculante comercial FL31N.	71
Figura 18. Cantidad de microorganismos (UFC/100mL) después de la fotólisis usando diferentes intensidades de luz y un tiempo total de reacción de 5,0 horas. A) Intensidad de luz de 30, 60 y 120 W/m^2 . B) Intensidad de luz de 60 y 120 W/m^2	74

Figura 19. DQO y DBO ₅ (mg/L) después de la fotólisis usando diferentes intensidades de luz y un tiempo total de reacción de 5,0 horas.	75
Figura 20. Cantidad de bacterias en UFC/100mL en la empresa 1 para la muestra inicial, fotólisis y los fotocatalizadores en estudio A) 2,5 horas de reacción y B) 5 horas de reacción.	77
Figura 21. UFC/100mL promedio de las tres empresas a las 5 horas de reacción: A) muestra inicial, fotólisis y los fotocatalizadores estudiados. B) resultados de los 4 sistemas fotocatalíticos.	78
Figura 22. Imagen de la mezcla de fotocatalizador con las muestras de agua tratada	79
Figura 23. DBO ₅ promedio de las tres empresas en estudio, muestra inicial, fotólisis y después de 2,5 y 5,0 horas de reacción con cada uno de los fotocatalizadores aplicados....	80
Figura 24. DQO promedio de las tres empresas en estudio, muestra inicial, fotólisis y después de 2,5 y 5,0 horas de reacción con cada uno de los fotocatalizadores aplicados....	80
Figura 25. Imagen de la muestra de agua residual antes y después del tratamiento con S-TiO ₂ y TiO ₂ comercial (P25).	81
Figura 26. UFC/100mL de microorganismos después del tratamiento de las aguas residuales usando el fotocatalizador P25 y diferentes intensidades de luz, en un tiempo de reacción de 5,0 horas.	82
Figura 27. DBO ₅ (mg/L) después del tratamiento con el fotocatalizador P25 a diferentes intensidades de luz a las 2,5 y 5,0 horas de reacción.....	83
Figura 28. DQO ₅ (mg/L) después del tratamiento con el fotocatalizador P25 a diferentes intensidades de luz a las 2,5 y 5,0 horas de reacción.....	84
Figura 29. UFC/100mL de bacterias en la muestra inicial y después de la adsorción en oscuridad con el fotocatalizador P25 a 2,5 horas de reacción.	85
Figura 30. DQO y DBO ₅ de la muestra inicial y después de la adsorción en oscuridad con el fotocatalizador P25 a 2,5 horas de reacción.	85
Figura 31. Cantidad de bacterias en UFC/100mL aplicando el método de tratamiento combinado floculación-fotocatálisis a las muestras de la empresa 1 A) 5 horas de reacción. B) Relación intensidad de la luz-tiempo de tratamiento.	87

Figura 32. Promedio de la Cantidad de bacterias en UFC/100mL aplicando el método combinado a diferentes intensidades de luz de las 3 empresas en estudio. A) 5 horas de reacción. B) Relación intensidad de la luz-tiempo de tratamiento.	87
Figura 33. Promedio de DBO ₅ (mg/L) usando el método Floculación-Fotocatálisis a intensidades de 30 y 120 W/m ² en las tres empresas de interés.	88
Figura 34. Promedio de DQO (mg/L) usando el método combinado Floculación-Fotocatálisis a intensidades de 30 y 120 W/m ² en las tres empresas de interés.	89
Figura 35. Fotografía de los cambios físicos observados después de los tratamientos.	89
Figura 36. Turbiedad promedio en NTU en la muestra inicial y después del método combinado a diferentes intensidades de luz.	90
Figura 37. Cantidad de bacterias en UFC/100mL en los ciclos del fotocatalizador P25.	96
Figura 38. DBO ₅ y DQO en la evaluación de los ciclos del fotocatalizador P25.	96
Figura 39. Turbiedad después del tratamiento en los ciclos del fotocatalizador P 25. ...	97

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Series de Dilución para Aguas.	47
Tabla 2. Análisis fisicoquímico y microbiológico inicial de las aguas residuales provenientes de las empresas procesadoras de lácteos en estudio.	56
Tabla 3. Resultados de Fluorescencia de rayos X para los materiales floculantes.....	60
Tabla 4. Resultados de Caracterización de fotocatalizadores: donde $D_{ANATASA}$ corresponde al tamaño de cristal de Anatasa y S_{BET} es el área superficial de los materiales	62
Tabla 5. Floculantes evaluados.....	69
Tabla 6. Turbiedad de los mejores tratamientos de floculación	70
Tabla 7. Porcentaje de reducción de los parámetros medidos en la floculación usando los materiales FL40N y FL31N en las tres muestras problema en estudio	72
Tabla 8. Resultados promedio antes y después del tratamiento de floculación.....	73
Tabla 9. Evaluación de la masa del fotocatalizador a intensidades de luz de 30 y 120W/m ²	91
Tabla 10. Evaluación de la reacción llevada a cabo con intensidad de luz de 120 W/m ² y 10 horas de tratamiento.....	92
Tabla 11. Promedio de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de las empresas en estudio, en la muestra inicial, floculación y después 5 horas de tratamiento con intensidad de 30 y 120 W/m ²	94

1. INTRODUCCIÓN

La industria de lácteos ha tenido gran importancia en el desarrollo económico en Colombia y una tendencia al crecimiento en los últimos 10 años [1], sin embargo, la contaminación ambiental que causa esta industria constituye en la actualidad una gran preocupación, debido a que es una de las industrias que genera mayores volúmenes de agua residual [2,3]. Se estima que por 1 litro de leche procesada se generan 4 litros de agua residual [4]. Estas efluentes tienen un impacto ambiental alto debido al contenido elevado de materia orgánica y nutrientes (N, P) provenientes de la leche derramada en el proceso y de la limpieza con álcalis, ácidos y detergentes [5]. En la literatura se reporta que el vertimiento de leche en efluentes varía desde 0,5 a 2,5% siendo los componentes más difíciles de degradar la proteína y la grasa [6].

La carga orgánica de las aguas residuales de la industria de lácteos permite la reproducción de microorganismos que producen cambios significativos en la DBO₅ del agua lo que implica que el oxígeno disuelto en el agua se agote y las especies acuáticas mueran. Es necesario encontrar tratamientos adecuados y eficientes para los residuos líquidos, lo que permita proteger la salud pública y el medio ambiente, así, si las aguas residuales van a ser vertidas en cuerpos receptores naturales es necesario tratar estos efluentes para evitar enfermedades causadas por virus y bacterias en las personas que entren en contacto con las estas fuentes [4,7].

En la actualidad, a nivel mundial y nacional el tratamiento de aguas residuales provenientes de las industrias de producción de lácteos se hace a través de un pretratamiento que incluye el desbaste y/o desengrase, seguido de un tratamiento primario que puede ser decantación, clarificación y neutralización, un tratamiento secundario también conocido como tratamiento biológico y un tratamiento terciario que por lo general es la cloración [4]. En el caso específico del departamento de Boyacá, las pequeñas industrias y las de tipo artesanal, solo realizan retención de grasas y sólidos mediante trampas de grasas, por lo que allí las aguas se vierten a los sistemas de alcantarillado directamente sin tratamientos de ningún tipo [8]. En los casos estudiados en esta investigación los residuos líquidos vertidos no cumplen

con los estándares exigidos por la legislación colombiana en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, situación que puede comprometer la salud pública y trae implicaciones para la autorización de funcionamiento para las empresas de lácteos en Boyacá. Los valores de partida de cada parámetro analizado en esta investigación fueron obtenidos con la caracterización inicial de las aguas residuales de 6 empresas que corresponden al 12% de las empresas asociadas al Clúster Lácteo de Boyacá,

El eje fundamental de la presente investigación está orientado a la recuperación de los efluentes líquidos derivados de las industrias de producción de lácteos empleando tecnologías modernas, económicas y viables como son los tratamientos de floculación y fotocátalisis. La fotocátalisis en los últimos años se ha utilizado en la descontaminación atmosférica y en la eliminación eficiente de compuestos tóxicos y microorganismos en efluentes líquidos provenientes de la industria [9,10]. El floculante permite la formación de enlaces entre las partículas logrando la aglomeración y favoreciendo la formación de flóculos de gran tamaño y peso que son fácilmente removidos por sedimentación en menor tiempo [11], en las aguas residuales de industrias procesadoras de lácteos se utilizó para reducir la turbiedad y separar compuestos orgánicos disueltos, lo que a su vez permitió mejorar el paso de la luz en la muestra de agua durante el tratamiento fotocatalítico posteriormente aplicado para la eliminación de compuestos orgánicos y microorganismos. Estos tratamientos representan una alternativa de bajo costo, siendo opciones viables para en el tratamiento de efluentes provenientes de la industria de lácteos en Boyacá.

La investigación presentada en este documento evaluó en primera instancia, el grado de contaminación de las aguas residuales de 6 industrias procesadoras de lácteos con ubicación geográfica en el departamento de Boyacá, para la aplicación del tratamiento se seleccionaron las 3 muestras más contaminadas y con mayor carga microbiana, se analizó la capacidad floculante de 7 materiales comerciales y uno sintetizado en el laboratorio. Después se evaluó la actividad fotocatalítica del TiO_2 comercial P25, un material sintetizado en el laboratorio y las modificaciones de este último a través de procesos de sulfatación y fluorización. Una vez obtenidos los resultados de desempeño tanto de floculación como de degradación fotocatalítica, los materiales que presentaron los mejores resultados fueron aplicados en el

método floculación-fotocatálisis en el tratamiento de las aguas residuales de las industrias en estudio. Los parámetros de respuesta a la eficiencia del tratamiento fueron DQO, DBO₅ y carga microbiana (*E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias). Los resultados de esta investigación contribuyen a la implementación de métodos alternativos a los convencionales en el tratamiento y recuperación de aguas residuales derivadas de la producción industrial de lácteos.

1.1 FLOCULACIÓN

El fenómeno de floculación se lleva a cabo a través de un proceso de agitación suave y continua del agua coagulada, con el propósito de aglomerar los coloides pequeños en flóculos de mayor tamaño y peso para ser removidos por sedimentación o filtración. En este proceso las partículas desestabilizadas o coaguladas se agrupan para formar un aglomerado más grande llamado *flóculo* mediante mecanismo de formación de enlaces químicos o físicos [12,13].

Al agregar un coagulante a una suspensión coloidal, se inician una serie de reacciones hidrolíticas que adhieren iones a la superficie de las partículas presentes en la suspensión, las cuales tienen así oportunidad de unirse por sucesivas colisiones hasta formar flóculos que crecen con el tiempo. La velocidad con la que esto ocurre depende de factores como el tamaño de las partículas con relación al estado de agitación del líquido, de la concentración de las mismas y de su “grado de desestabilización”, que es el que permite que las colisiones sean efectivas para producir adherencia.

Las colisiones pueden realizarse a través de dos tipos de floculación:

Floculación pericinética: Consiste en el movimiento natural y aleatorio de las moléculas de agua, denominado movimiento browniano que sólo influye en partículas de tamaños menores a un micrón. Este fenómeno se da por el movimiento desordenado de las partículas coloidales, las cuales colisionan con las moléculas del agua generando la aglomeración, la cual depende de la desestabilización de las partículas coloidales. Sólo actúa al comienzo del

proceso de los 6 a 10 s y no depende del tamaño de la partícula, también puede ser producido por la energía generada por las paletas del sistema de agitación empleado.

Floculación ortocinética: Este tipo de floculación, por el contrario, consiste en la colisión de las partículas coloidales debido al movimiento del agua originado por un medio externo de agitación mecánica o hidráulica, los cuales causan la turbulencia y el movimiento de las partículas a diferentes velocidades y direcciones, aumentando la probabilidad de choque entre ellas. Esta floculación es efectiva sólo con partículas mayores a un micrón. Actúa durante el resto del proceso, de 20 a 30 minutos [14].

Tipos de floclulantes

Según su naturaleza, los floclulantes pueden ser:

Minerales: Por ejemplo la sílice activada, que se le ha considerado como el mejor floclulante capaz de asociarse a las sales de aluminio.

Orgánicos: Son macromoléculas de cadena larga y alto peso molecular, de origen natural o sintético. Los floclulantes orgánicos de origen natural se obtienen a partir de productos naturales como alginatos (extractos de algas), almidones (extractos de granos vegetales) y derivados de la celulosa. Los de origen sintético, son macromoléculas de cadena larga, solubles en agua, conseguidas por asociación de monómeros simples sintéticos, alguno de los cuales poseen cargas eléctricas o grupos ionizables por lo que se le denominan polielectrolitos.

Según el carácter iónico de los grupos activos, se distinguen [15]:

Polielectrolitos no iónicos: Son poliacrilamidas de masa molecular comprendida entre 1 y 30 millones g/mol.

Polielectrolitos aniónicos: Caracterizados por tener grupos ionizados negativamente (grupos carboxílicos).

Polielectrolitos catiónicos: Caracterizados por tener en sus cadenas una carga eléctrica positiva, debida a la presencia de grupos amino.

La selección del polielectrolito adecuado se debe hacer mediante ensayos de prueba de jarras.

En general, la acción de los polielectrolitos puede dividirse en tres categorías:

En la primera, los polielectrolitos actúan como coagulantes disminuyendo la carga de las partículas. Puesto que las partículas del agua residual están cargadas negativamente, se utilizan con tal fin los polielectrolitos catiónicos.

La segunda forma de acción de los polielectrolitos es la formación de puentes entre las partículas. El puente se forma entre las partículas que son adsorbidas por un mismo polímero, las cuales se entrelazan entre sí provocando su crecimiento.

La tercera forma de actuar se clasifica como una acción de coagulación-formación de puentes, que resulta al utilizar polielectrolitos catiónicos de alto peso molecular. Además de disminuir la carga, estos polielectrolitos formarán también puentes entre las partículas [15].

1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO's)

Los Procesos Avanzados de Oxidación pueden definirse como procesos químicos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos, estos presentan un elevado potencial de oxidación, característica que los hace altamente efectivos en la oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno, en estos procesos los radicales orgánicos libres también pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales, iniciando reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos [16-19].

Glaze y colaboradores definieron por primera vez a los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y como se mencionó anteriormente posee alta efectividad en la oxidación de materia orgánica. Entre los PAO's los de mayor perspectiva son los de fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis [18,20]. A continuación se hace referencia específicamente al segundo de ellos, pues involucra la principal área temática de esta investigación.

Fotocátalisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido denominado fotocatalizador y que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución,

tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor [18,21].

Entre las ventajas de la fotocatálisis en el tratamiento de aguas residuales se destaca que es una operación sencilla, muy eficiente en la degradación de compuestos orgánicos persistentes no-biodegradables, alta eficiencia en la eliminación de carga microbiana, flexibilidad en el diseño, uso de espacios pequeños para su montaje, aprovechamiento de la energía solar y no se generan lodos en el proceso. Diferentes parámetros influyen en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y estos resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción [22], algunos de ellos se mencionan a continuación:

pH: El proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$ debido a que la superficie del TiO_2 se encuentra cargada positivamente por debajo del punto isoeléctrico (6,5) y se favorece la interacción entre la superficie y el contaminante. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador esto se refleja en la velocidad de degradación.

Características y concentración del fotocatalizador: El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado en fotocatálisis, ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad en la descontaminación del agua. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) y las dimensiones de partícula no son uniformes [22].

La concentración óptima del catalizador es aquella en la que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que pueda originar un efecto pantalla y enmascarar parte de la superficie. En el caso del TiO_2 Degussa P25, el intervalo de concentraciones óptimo, para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones esta entre 0,1 a 5,0 g/L [23].

Temperatura: La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se afecta apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema cuando se hace degradación de compuestos orgánicos, pero en la eliminación microbiana es un factor determinante de primer orden.

Intensidad de la radiación: En la Figura 1 se muestra la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de reacción de 1 a 0,5 significa que la recombinación del par electrón (e^-)-hueco (h^+) comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden de reacción a cero indica que el TiO_2 no puede generar más pares ($e^- - h^+$) aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los reactores cuando se usa radiación solar.

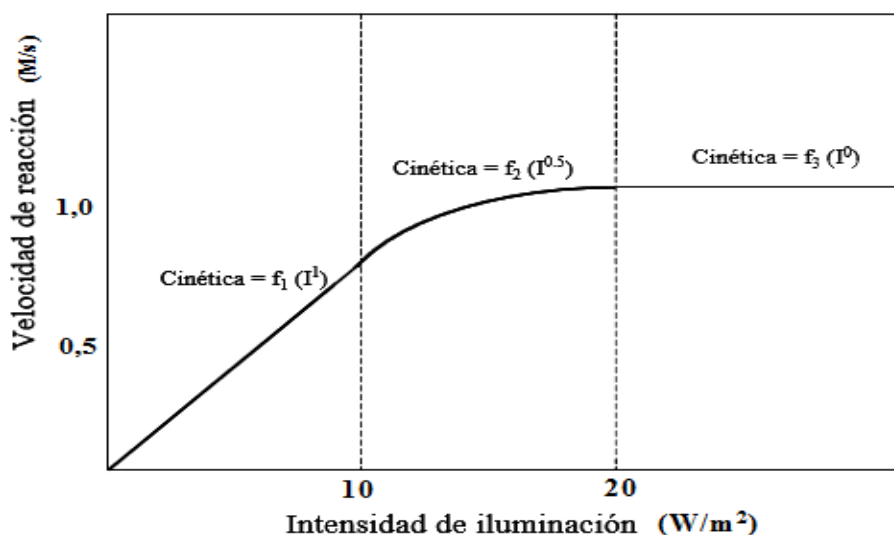


Figura 1. Relación entre la Intensidad de iluminación y la velocidad de reacción. Tomado de Blanco y colaboradores [22]

Diseño del reactor: Los parámetros del diseño y tipo de reactor juegan un papel importante en el resultado final de la reacción; factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, influyen en el rendimiento final del proceso.

Naturaleza y concentración del contaminante: La cinética de degradación de compuestos generalmente sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación 1).

$$(dC/dt)_{inicial} = -k.KC/(1 + KC) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción; K es la constante de equilibrio de adsorción del compuesto y C la concentración inicial del mismo. Para soluciones diluidas $KC \ll 1$, la reacción presenta una cinética de reacción de pseudoprimer orden. Para concentraciones elevadas, $KC \gg 1$, la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero [24].

Aditivos: Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocátalisis, inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, tienen una influencia leve sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción en la superficie con el contaminante.

Los oxidantes, necesarios para la degradación del contaminante, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso [22]. El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el siguiente orden: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ [19].

Fotocátalisis basada en TiO_2 .

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brookita, siendo Anatasa y Rutilo las formas más comunes. Estas estructuras presentan átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados.

El Rutilo presenta una distancia energética entre bandas de 3.0 eV y es termodinámicamente más estable, la fase Anatasa tiene una distancia energética entre bandas de aproximadamente 3.2 eV es termodinámicamente menos estable, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas ($<600^\circ C$), lo que explica su mayor superficie activa y su

mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y su gran actividad fotocatalítica, lo que afirma su efectividad en el tratamiento de aguas residuales [23].

El dióxido de titanio comercial Degussa P25 tiene el 75% de Anatasa y 25 % de Rutilo, con un área superficial específica de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 21 nm, es el catalizador estándar en aplicaciones medioambientales para fotocátalisis [25].

El proceso de fotocátalisis basada en TiO_2 se describe según la siguiente serie de reacciones fotoquímicas:

El TiO_2 absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380 \text{ nm}$) generando pares electrón/hueco, como se indica en la ecuación 2 y se representa en la Figura 2.

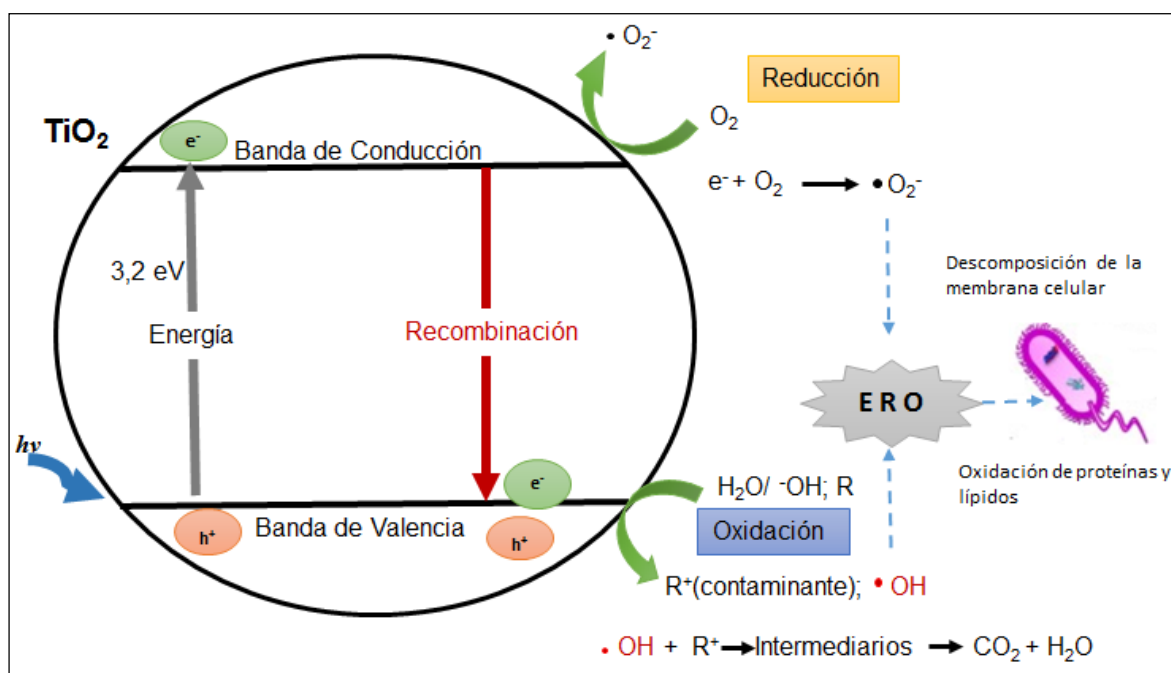
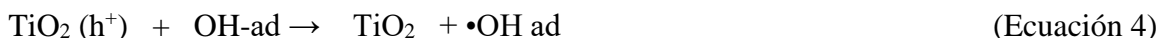
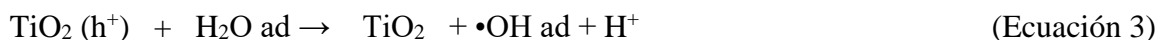


Figura 2. Proceso redox en la reacción de fotocátalisis basada en TiO_2 adaptado de Parra, Murcia y colaboradores [23, 26]

En presencia de especies redox adsorbidas en la superficie del semiconductor y bajo iluminación, se originan simultáneamente en la superficie reacciones de oxidación y de reducción; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción,

como se representa en la Figura 2. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (Ecuación 3) o con iones OH⁻ (Ecuación 4), generando radicales •OH.



Los procesos fotocatalíticos orientados a la remediación ambiental se llevan a cabo en presencia de oxígeno, siendo este la principal especie aceptora de electrones (Ecuación 5).



Cuando se adiciona peróxido de hidrógeno se aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, debido a la generación de radicales •OH extra (Ecuación 6) [23].



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados y la formación de CO₂ puede producirse a través de la decarboxilación de los ácidos carboxílicos de acuerdo con la reacción de Kolbe (Ecuación 7).



En la práctica del proceso de degradación oxidativa, no basta solo con la desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de al menos un importante porcentaje del carbono orgánico en carbono inorgánico en forma de CO₂. El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermediario formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

Desinfección de aguas por acción de la luz UV y fotocátalisis.

El efecto antimicrobiano de la luz se atribuye principalmente a la absorción de radiación UV-B y UV-A por parte de los cromóforos intracelulares [10]. La absorción de luz a través de los cromóforos contribuye a la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO), las cuales interactúan con el ADN generando ruptura de la cadena y modificaciones de los ácidos nucleicos que pueden ser mutagénicas y letales para la célula [27]. Además se generan reacciones de oxidación de proteínas y daños en la membrana celular.

A nivel de laboratorio, la *Escherichia coli* (*E. coli*) se ha utilizado como microorganismo modelo en la mayoría de los estudios de desinfección del agua con luz UV (200 y 400 nm) o con lámparas que simulan la luz solar [28, 29]. La pared celular de la *E. coli* tiene grupos funcionales de carga positiva como las amidas, proteínas y péptidos y grupos funcionales con cargas negativas como carboxilatos, polisacáridos y fosfatos, Rincón y colaboradores [30] reportaron que a pH entre 3,0 y 9,0 el *E. coli* tiene una atracción electrostática interfacial con el TiO₂, lo cual mejora el proceso fotocatalítico.

El TiO₂ tiene efecto bactericida que es atribuido a los radicales hidroxilo y superóxido generados durante la fotocátalisis los cuales actúan en reacciones de oxidación de aminoácidos, proteínas y ácidos grasos polinsaturados de los lípidos, así como la interacción con el ADN causando daños mortales para la célula bacteriana [10]. Esta inactivación se propone como se observa en la Figura 2 para la fotocátalisis con dióxido de titanio donde las ERO en el medio son las responsables de la oxidación de los compuestos de la membrana celular de la bacteria.

La inactivación de bacterias por fotocátalisis fue investigada por primera vez por Matsunaga y colaboradores en 1985 [28] desde entonces los trabajos en el área han aumentado de forma exponencial, estudiándose la eliminación de diversas especies de la familia de las enterobacterias.

Entre los factores que afectan la eficiencia del método se encuentran [29]:

1. Tiempo de exposición a la luz
2. Intensidad de luz
3. Resistencia de patógenos a la luz y al fotocatalizador
4. Riesgo de rebrote bacteriano después del tratamiento.

Métodos para la síntesis de TiO₂

La eficiencia del proceso fotocatalítico está directamente relacionada con las propiedades físico-químicas de los fotocatalizadores utilizados, estas propiedades dependen directamente del método utilizado en la preparación del material [31]. Los métodos reportados en la literatura en la síntesis de TiO₂ para aplicaciones en fotocátalisis son co-precipitación,

intercambio iónico, síntesis hidrotermal, microemulsión y sol-gel [32]. El dióxido de titanio usado en el presente trabajo de investigación fue sintetizado por el método Sol-gel, por ello a continuación se profundizará en los principales conceptos asociados a este método.

El método Sol-gel se desarrolla en las etapas de: mezcla, hidrólisis, condensación, gelificación, envejecimiento y secado. Durante el proceso se da la formación inicial de un sol y posteriormente de un gel de TiO_2 [33]. Esta ruta de síntesis se basa en la hidrólisis de alcóxidos de titanio a baja temperatura, frecuentemente se usan tetraisopropil o tetraetil-titanio seguida por una condensación en forma de productos de alto peso molecular que a su vez vuelven a reaccionar con las moléculas de agua presentes para dar TiO_2 hidratado [33]. Las reacciones que tienen lugar en esta síntesis Sol-gel son (ecuación 8 a 12):

- Hidrólisis



- Condensación



La hidrólisis continúa hasta que se obtiene el TiO_2 hidratado



De forma resumida:



La fase final del proceso de síntesis es el tratamiento térmico ó calcinación (400 - 700 °C) que permite la eliminación de los compuestos orgánicos remanentes y la cristalización del TiO_2 .

Una de las limitantes del TiO_2 en fotocatalisis es la alta tasa de recombinación electrón-hueco, lo cual representa una pérdida importante de energía y limita el rendimiento cuántico. Con el fin de resolver estos inconvenientes e incrementar la eficiencia del TiO_2 , durante las últimas décadas se han empleado diferentes estrategias dentro de las que se incluyen: la

modulación de la banda de energía a través del dopado con elementos como N, C y S [34] [35]; la adición de fotosensibilizadores [10] y la modificación de la superficie del TiO_2 por adición de metales nobles [36] ; entre otros. Además se ha demostrado que el tratamiento de la superficie y el control de las condiciones de preparación, permiten ajustar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Así, diferentes autores han encontrado que las propiedades superficiales del TiO_2 se pueden optimizar a través de procedimientos como fluorización [37,38] o sulfatación [38,39].

La sulfatación del TiO_2 y su posterior calcinación a temperatura relativamente alta ($700\text{ }^\circ\text{C}$) produce en este material una superficie rica en vacantes de oxígeno, originada por la eliminación de los grupos sulfato anclados a la superficie. La formación de estas vacantes durante la calcinación crea estados intermedios localizados entre la banda de conducción y la banda de valencia del TiO_2 , los cuales actúan como trampas para los electrones fotogenerados mejorando así la eficiencia fotocatalítica [40].

En la Figura 3 se presenta un esquema general de los procesos superficiales que ocurren durante la calcinación del material sulfatado, se tiene que a temperaturas inferiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se elimina el exceso de agua y los grupos hidroxilo débilmente adsorbidos sobre la superficie (OH^- terminales). A temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la eliminación de grupos hidroxilo generando vacantes de oxígeno, por lo cual aumenta el área superficial [41]. La descomposición de los sulfatos empieza a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y se completa a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Durante este proceso se puede producir la reorganización de las vacantes y su desplazamiento hasta el interior del TiO_2 , además la superficie puede ser saturada por los iones O^- remanentes de la eliminación de SO_2 . A partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$ el TiO_2 ya libre de sulfatos sufre la completa rutilización [41, 42].

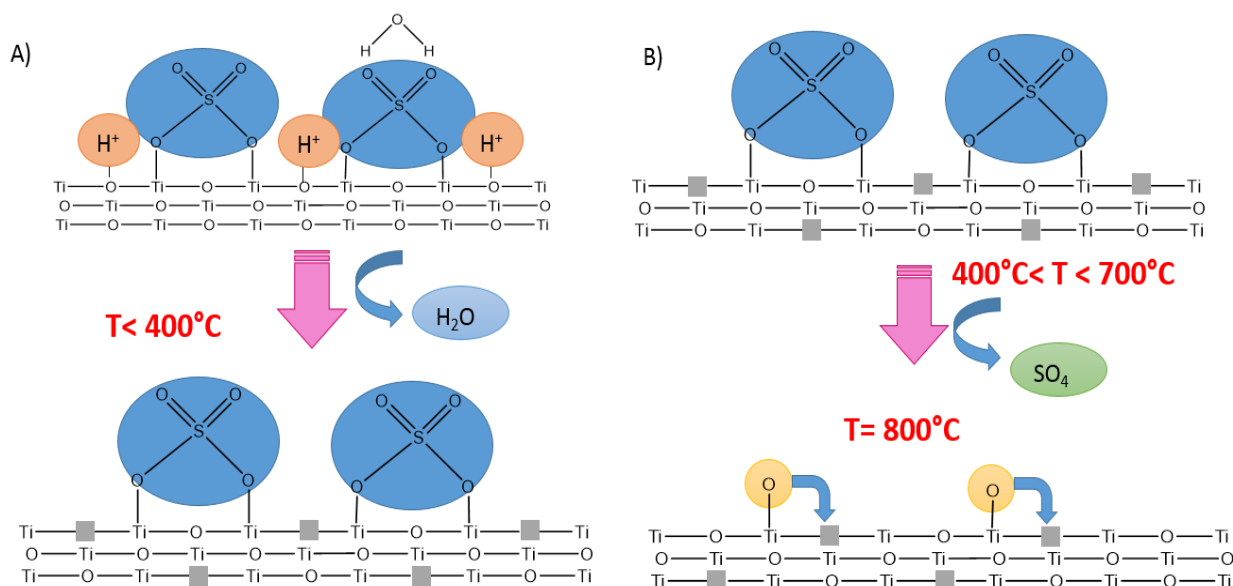


Figura 3. Procesos superficiales durante la calcinación del TiO_2 sulfatado. Adaptado de Maicu, 2010 [43]

Por otra parte, la fluorización del TiO_2 influencia en gran medida las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del óxido obtenido, aumentando la fotogeneración de radicales $\bullet\text{OH}$ y mejorando la velocidad de oxidación de varios compuestos orgánicos. El efecto más destacado de la fluorización es potenciar la fotogeneración de radicales hidroxilo libres (Figura 4). En la superficie de un material F- TiO_2 , los huecos fotogenerados en la banda de valencia reaccionan con agua adsorbida, lo que conduce a la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ libres. Sin embargo, en el TiO_2 , los huecos reaccionan preferentemente con los grupos hidroxilo superficiales para generar radicales OH ligados a la superficie. Los radicales hidroxilo libre son altamente móviles y más oxidativos, y pueden difundirse desde la superficie del TiO_2 hasta el volumen de la solución donde la degradación oxidativa de los sustratos puede iniciarse. Por lo tanto, la oxidación fotocatalítica podría ser mejor sobre F- TiO_2 en comparación con el TiO_2 sin modificar [35].

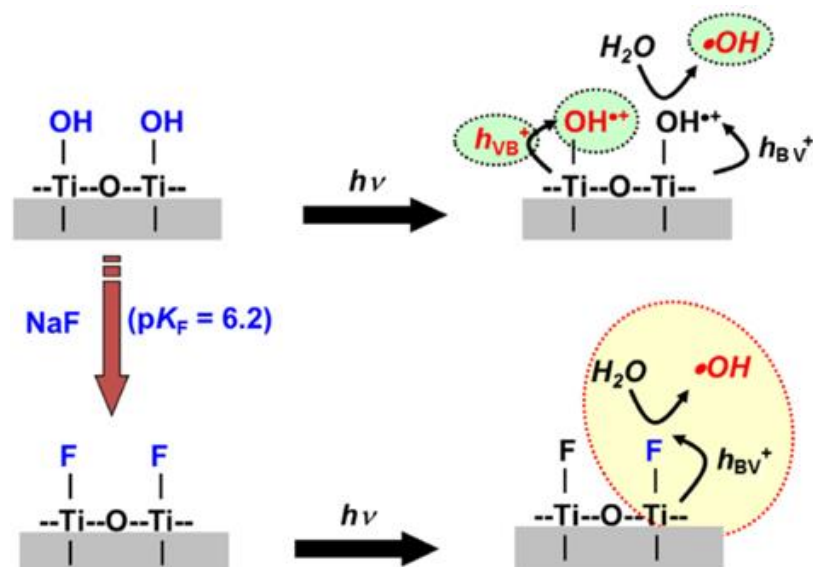


Figura 4. Transferencia y transformación de radicales hidroxilo en la superficie de TiO₂ y F-TiO₂ bajo irradiación UV. Adaptado de Park y colaboradores [35].

1.3 CONTAMINACION DERIVADA DE LA INDUSTRIA DE LÁCTEOS EN BOYACÁ

En Colombia la leche y sus derivados son productos de gran demanda y consumo, lo que ha realizado una contribución importante al crecimiento de la economía del país en las últimas décadas; actualmente el sector lácteo aporta el 2,3% del producto interno bruto (PIB) nacional lo que representa cerca de 18 billones de pesos y el 24,3% PIB pecuario del país, la producción de leche se centra en los departamentos de Antioquia, Nariño, Boyacá y Cundinamarca [44,45].

Boyacá tiene una producción diaria de leche de 1.497.697 litros aproximadamente los cuales se producen en el cordón lechero de Boyacá que inicia en Chiquinquirá continua en Tunja, Tuta, Sotaquirá, Paipa y Duitama en donde se ramifica por el norte hasta Belén, y Cerinza, hacia el oriente incluyendo Sogamoso, Firavitoba, Iza y Pesca. Del total de leche producida en Boyacá se procesan 700 mil litros promedio en el corredor industrial.[8]. En el año 2014 se creó el clúster de derivados lácteos de Boyacá, las empresas asociadas a este clúster se encuentran ubicadas geográficamente como se ilustra en la Figura 5 [8].

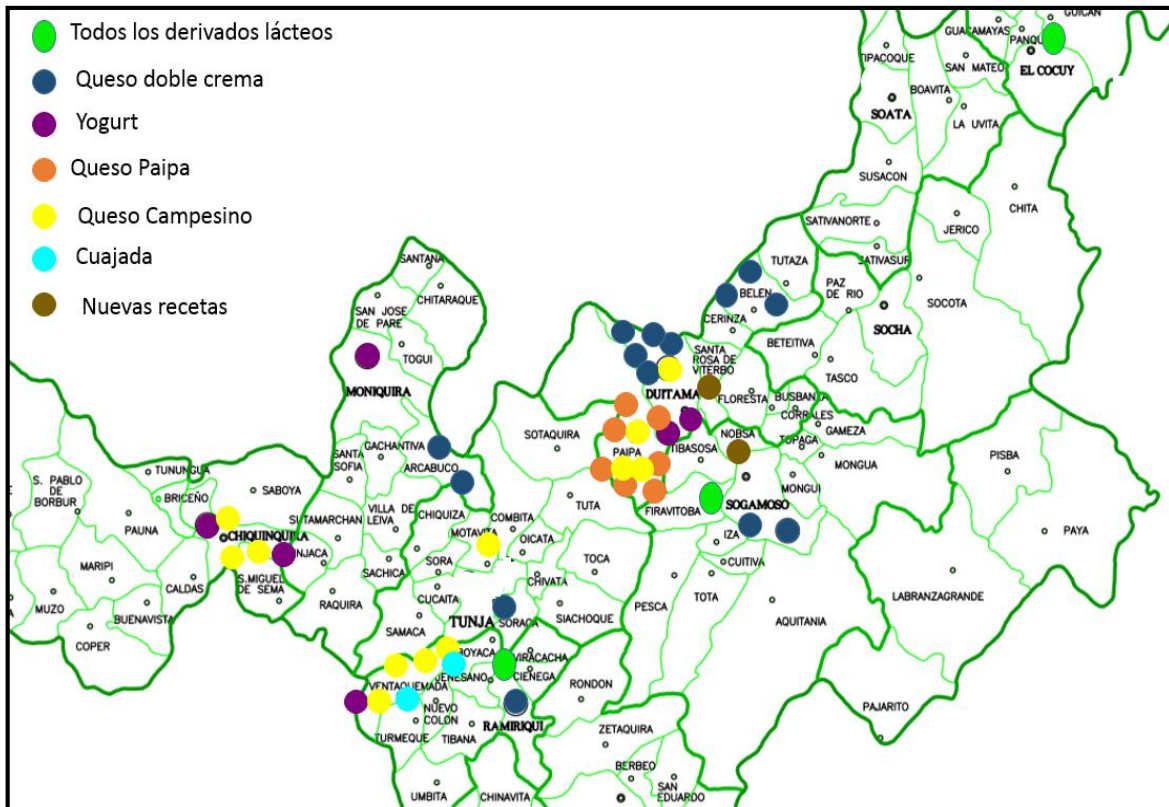


Figura 5. Adaptado de Mapa de Ubicación geográfica de las Empresas del clúster de derivados lácteos en el departamento de Boyacá [8].

El crecimiento en el número de empresas y en la variedad de productos procesados ha traído consigo el aumento en el consumo de agua utilizada en los procesos. El sector lácteo por la variedad de productos que procesa vierte grandes volúmenes de efluentes líquidos con características muy variables; así, la carga de contaminante esperada en las aguas residuales de la industria láctea debido al arrastre de suero, leche y a la actividad industrial está compuesta por: sólidos totales, lactosa, grasa, proteínas, minerales (calcio), fosfatos, lactatos, cloruros, vitaminas y detergentes responsables de los problemas ambientales y de los elevados valores de DBO₅ y DQO presentes en el agua [46].

En la actualidad los procesos anaeróbicos son los más utilizados para el tratamiento de los contaminantes presentes en las aguas residuales provenientes de la industria de producción de lácteos, sin embargo, estos procesos tienen la desventaja de no degradar la grasa y otros nutrientes por lo cual se hace necesario usar un tratamiento posterior. Los tratamientos

aeróbicos degradan la grasa y otros nutrientes pero demandan un alto consumo energético, con el fin de reducir energía del proceso aeróbico se pueden combinar con procesos físico-químicos tales como métodos por membrana (nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa) los cuales han sido prometedores en la obtención de agua de buena calidad para su potencial reutilización [47].

Como se mencionó en la sección precedente, la fotocatalisis heterogénea representa una excelente alternativa frente a los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales. Este proceso incluye la generación de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo $\bullet\text{OH}$, que tiene gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2,80 V), sólo superado por el flúor [48]. En los últimos años la fotocatalisis se ha estudiado intensamente, usando diferentes fotocatalizadores, tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 ; sin embargo, el más ampliamente usado ha sido el TiO_2 , pues presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo en el proceso fotocatalítico [49-52].

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron que al exponer este óxido a la luz visible, podía producir la disociación fotocatalítica del agua. En adelante, el interés en el tema ha crecido de forma exponencial, lo que se evidencia en el gran número de investigaciones en Fotocatalisis y en la cantidad de citaciones del trabajo pionero de estos autores hasta la fecha ha sido citado 20.588 veces [53,54].

Lamas y colaboradores evaluaron la eficiencia de los procesos avanzados de oxidación en la degradación de aguas residuales de la industria de producción de lácteos utilizando luz solar y la inmovilización de ZnO en una placa metálica de 800 x 250 mm; las variables de estudio fueron pH, tiempo de reacción, carga orgánica inicial y espesor del recubrimiento del óxido de zinc. El tiempo total de reacción fue de 180 min, pH de 8,0, radiación $621,2 \mu\text{W}/\text{m}^2$ y el espesor del recubrimiento de ZnO fue de $100\mu\text{m}$, así se alcanzó una degradación de 14,23 % de Carbono Orgánico Total. Los autores sugieren el proceso fotocatalítico como un

pretratamiento de aguas residuales en especial por el bajo costo en 3 horas (US \$ 5,47 por m³), con los procesos oxidativos biológicos se obtiene un aumento en la biodegradación y se mejoran las características fisicoquímicas con tiempo menor de retención hidráulica [55].

Banu y colaboradores realizaron el tratamiento de aguas residuales de la industria de lácteos, primero en un reactor de lodo anaerobio híbrido de flujo ascendente, seguido de fotocátalisis solar, por el tratamiento anaerobio se remueve el 84% de carga orgánica después de 5,9 horas a pH 5, la fotocátalisis con TiO₂ remueve el 62% de la carga orgánica con la cual se recibe el agua luego del primer tratamiento, el proceso de fotocátalisis se realizó durante 30 min con exposición de luz a 6Kwh/m²/d, los tratamientos combinados remueven el 95% de carga orgánica de la muestra inicial y 96% de DBO₅ [56].

De Abreu y colaboradores estudiaron el proceso de oxidación avanzada por fotocátalisis (UV/H₂O₂/ ZnO) en el tratamiento y esterilización de aguas residuales de lácteos. Las condiciones de reacción fueron pH=4, 1g de ZnO como catalizador, 30 mL de H₂O₂ como agente oxidante y 1 hora de reacción con iluminación UV, de esta forma se alcanzó una eficiencia del 80 % en la reducción del DQO, en cuanto a la esterilización, en términos de coliformes totales y fecales la eficiencia fue del 100%, con el número más probable de coliformes totales y fecales (MPN 100 ml⁻¹) igual a cero. Al comparar este proceso con los convencionales se observó que sólo el proceso aeróbico excede la eficiencia obtenida en el estudio, por lo cual los autores proponen la posibilidad de combinar el proceso químico (fotocátalisis) con un proceso biológico anaeróbico en el tratamiento de aguas residuales de la industria de lácteos [57].

A nivel nacional, se han realizado investigaciones y revisiones bibliográficas en el tema de fotocátalisis heterogénea donde se concluye que esta técnica es prometedora para el tratamiento de aguas residuales, este sistema permite el aprovechamiento de la energía solar para eliminar compuestos orgánicos a través de reacciones redox y el cambio del estado de oxidación de los metales pesados para eliminarlos de los efluentes [49-51, 58].

Garces y colaboradores en su revisión de la fotocátalisis como una alternativa para el

tratamiento de aguas residuales concluyeron que los procesos de oxidación permiten destruir una gran variedad de compuestos tóxicos que son resistentes a la degradación natural y resaltan el aprovechamiento de la luz solar para provocar una serie de reacciones químicas (redox) que dan lugar a la eliminación de compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas y cambiar el estado de oxidación de los metales pesados de tal forma que pasan de estar disueltos a una forma insoluble [50].

Actualmente, es una tendencia la producción de materiales fotocatalíticos más eficientes por lo que Murcia y colaboradores y Sannino y colaboradores han realizado diferentes estudios con fotocatalizadores basados en TiO_2 modificado por diferentes métodos de tratamiento, estos materiales se han evaluado en múltiples reacciones orientadas a la descontaminación ambiental, lo mismo que a la obtención de compuestos de química fina [38, 59, 60]. Los estudios previos realizados por estos autores fueron la base de la presente investigación como un aporte al estado del arte en el tema a nivel nacional e internacional.

Es importante mencionar que la fotocatálisis a pesar de su efectividad en procesos de descontaminación del agua, es un tratamiento terciario que resulta complementario a tratamientos previos orientados principalmente a la eliminación de sólidos suspendidos en efluentes de aguas residuales, lo que permite una mayor efectividad del proceso fotocatalítico posterior al existir un mejor acceso de luz en el sistema de reacción. Una de las alternativas que resulta más compatible y viable con el proceso fotocatalítico es la aplicación de materiales floculantes.

Las investigaciones en el campo de la floculación han tenido un crecimiento significativo en la última década [61], a nivel local Muñoz y colaboradores realizaron la preparación de un compuesto polimérico cationizado a partir de almidón de yuca y lo utilizaron como coadyudante en el proceso de floculación en el tratamiento de aguas obteniendo buenos resultados en la reducción de la turbiedad [62].

Lee y Choo estudiaron la combinación de la fotocatálisis basada en TiO_2 con coagulación y floculación en la degradación del 1,4-dioxano en agua del río Nakdong, priorizando 3

factores que son la dosis de radiación UV, las condiciones de floculación y la calidad del agua a tratar, ellos evidenciaron que durante la floculación al tener una agitación fuerte, se mejora la degradación del 1,4-dioxano [63].

A nivel regional, en el Grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia [26,36,59], se han realizado estudios en la degradación de colorantes, compuestos orgánicos y eliminación de microorganismos de aguas residuales y fuentes naturales contaminadas, adicionalmente, el desarrollo de la presente investigación realiza una contribución importante en cuanto a las condiciones óptimas para el tratamiento de los efluentes líquidos de la industria de producción de lácteos, utilizando los métodos de floculación y fotocátalisis como una alternativa de menor costo comparada con los métodos convencionales.

2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

OBJETIVO GENERAL:

Recuperar y tratar efluentes líquidos provenientes de la industria de producción de lácteos en Boyacá por procesos combinados de floculación y fotocátalisis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar floculantes y fotocatalizadores efectivos en la descontaminación de las aguas residuales provenientes de la industria procesadora de lácteos.

- Evaluar la efectividad de los materiales sintetizados y de la combinación de los procesos de floculación y fotocátalisis en el tratamiento de aguas residuales provenientes de las industrias procesadoras de lácteos.

- Evaluar la potencial reutilización de los efluentes líquidos posterior a su tratamiento, en actividades de lavado y/o en la irrigación de cultivos de acuerdo a los parámetros de calidad exigidos en la legislación Colombiana.

3. EXPERIMENTAL.

A continuación se describen los métodos de análisis de las muestras de aguas residual, la metodología utilizada para las síntesis de los materiales floculantes y fotocatalíticos, las técnicas de caracterización físico-química empleadas para el estudio de estos materiales y la evaluación de la efectividad de los materiales floculantes y fotocatalizadores, así como el tratamiento combinado. Para alcanzar los objetivos propuestos se desarrolló el trabajo experimental en diferentes etapas, las cuales se señalan a continuación:

3.1 TOMA Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.

Debido a que las empresas productoras vierten agua de diferente composición durante el día, resultado de las actividades desarrolladas, para el muestreo de las aguas residuales se tomó una muestra compuesta para todos los análisis propuestos y una muestra puntual tomada en el horario de 3:00 a 4:00 pm, periodo de tiempo en el cual finaliza la producción. La muestra tomada aquí se usó para determinación microbiológica, grasas y aceites. La realización de los muestreos se llevó a cabo siguiendo el instructivo de Toma de muestras de aguas residuales del IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales) (2007) [64]. Se midió el caudal del efluente por el método volumétrico manual, tomando un volumen de muestra entre 1 y 10 L, dependiendo de la velocidad de llenado, y se midió el tiempo transcurrido desde el inicio hasta la finalización de la recolección de la descarga; siendo Q el caudal (en litros por segundo, L/s), V el volumen (en litros, L), y t el tiempo (en segundos, s), el caudal se calculó como $Q = V / t$. Se compuso una muestra desde 1 a 6 horas las cuales se tomaron cada hora. La muestra compuesta se obtiene mezclando los volúmenes de cada porción según la siguiente Ecuación 13:

$$V_i = \frac{V * Q_i}{n * Q_p} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

V_i = volumen de cada alícuota o porción de muestra

V = volumen total a componer (fueron 3 L)

Q_i = caudal instantáneo de cada muestra

Q_p = caudal promedio durante el muestreo

n = número de muestras tomadas

La muestra compuesta se homogenizó por agitación y se procedió al llenado de los recipientes. Para el análisis microbiológico, aceites y grasas, la muestra se tomó ubicando directamente la botella bajo el flujo del efluente. La preservación de las muestras se realizó dependiendo del parámetro a analizar. Para transportar las muestras hasta el laboratorio estas fueron refrigeradas.

3.2 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

Los análisis fisicoquímicos se realizaron teniendo en cuenta las disposiciones contempladas en el artículo 12 de la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible para aguas residuales de la industria de lácteos en Colombia [65] , dichos análisis se realizaron a las muestras de 6 empresas para la caracterización inicial. También se realizaron antes y después de aplicar los procesos de floculación y fotocátalisis con el fin de determinar los porcentajes de degradación obtenidos según los diferentes parámetros. A continuación se explican detalladamente los procedimientos realizados:

Determinación de pH: El pH se determinó por el Método electrométrico (SM. 4500 H⁺ pH valor - B.) [66], previa calibración del pH-metro. Luego se realizó la lectura de la muestra en el equipo y se reportó en unidades de pH, con una cifra significativa.

Demanda Química de Oxígeno (DQO): Se determinó mediante el método refluo cerrado y volumetría (SM 5220 D) [66]. Este parámetro permite determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante refluo cerrado en solución fuertemente ácida (H₂SO₄) con un exceso de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) en presencia de sulfato de plata (Ag₂SO₄) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico (HgSO₄) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros.

Para el cálculo del total de la demanda DQO se utilizó la ecuación 14:

$$\text{mgO}_2/\text{L} = \frac{A-B*M*8000}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde:

A = Promedio de mL de FAS (sulfato ferroso amoniacal) utilizado para los blancos digeridos

B = mL de FAS utilizado para la muestra

M = Molaridad del FAS (sulfato ferroso amoniacal)

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅): Se determinó mediante la prueba de la DBO- 5 días (SM. 5210 - B.) [66]. El ensayo supone la medida de la cantidad de oxígeno consumido por organismos vivos en la utilización de la materia orgánica presente en el agua residual.

La muestra o una dilución adecuada de la misma, es incubada por 5 días a 20 °C en la oscuridad. Se mide la concentración de oxígeno disuelto antes y después de la incubación, y el consumo de oxígeno corresponde a la demanda bioquímica de oxígeno. Para el cálculo de D₁ se utilizó el método de modificación azida (método Winkler). (SM. 4500 O – C.)

Para calcular D₂ después de los 5 días de incubación, se aplicó el mismo método que para D₁.

Para los cálculos del DBO₅ se usó la Ecuación 15:

$$\text{mg/L de DBO}_5 = \frac{D_1 - D_2}{P} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde:

D₁= OD de la muestra original

D₂= OD de la muestra después de la incubación

P= fracción decimal de la muestra usada.

Sólidos Suspendidos Totales (SST): Se usó el método de sólidos suspendidos totales secos a 103-105 °C (SM. 2540 - D.) [66]. Este método se basó en el incremento de peso que experimenta un filtro de fibra de vidrio (previamente tarado) tras la filtración al vacío de una muestra que posteriormente es secada a masa constante a 103-105 °C. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión. La diferencia entre los sólidos totales y los disueltos totales, puede emplearse como estimación de los sólidos suspendidos totales. Los cálculos se realizaron mediante la siguiente Ecuación 16:

$$\text{mg de sólidos suspendidos Totales} / \text{L} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{ml de muestra}} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde:

A: Peso final del conjunto (disco + cápsula de aluminio) con el residuo seco, en mg.

B: Peso inicial del conjunto (disco + cápsula de aluminio), en mg.

Sólidos Sedimentables (SSED): Se determinaron por el Método SM. 2540 – F, mediante el ensayo Gravimétrico [66]. Este parámetro representa la cantidad de material que sedimenta de una muestra en un período de tiempo.

Los cálculos para obtener los SSED se realizaron aplicando la Ecuación 17:

$$\text{mg sólidos sedimentables /L} = \text{mg SST /L} - \text{mg SNS /L} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde:

SST: Sólidos suspendidos totales

SNS: Sólidos no sedimentables

Grasas y Aceites: Las grasas y aceites se determinaron por el método por extracción Soxhlet (SM. 5520 – D.) [66]. Los jabones metálicos solubles se hidrolizan por acidificación de la muestra. Sólo los aceites y las grasas sólidas o viscosas presentes se separan de la muestra líquida por filtración sobre una matriz sólida absorbente. Después de la extracción en un aparato soxhlet con solvente orgánico, se pesa el residuo que queda de la evaporación del solvente para determinar el contenido en grasa y aceite.

Los cálculos se realizaron aplicando:

$$\text{mg de grasas y aceites/L} = \frac{(A-B)*1000}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde:

A= Peso del matraz con las perlas de ebullición luego de la extracción

B= Peso del matraz con las perlas de ebullición previo a la extracción.

Nitrógeno Total: Se determinó siguiendo el método Kjeldahl (SM. 4500-N_{org}) [66], para establecer el nitrógeno en estado tri negativo; el “Nitrógeno Kjeldahl” es la suma del nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal.

El contenido de nitrógeno orgánico en el agua incluye el nitrógeno de aminoácidos, aminos, polipéptidos, proteínas y otros compuestos orgánicos del nitrógeno. El nitrógeno amino de la

mayoría de materiales orgánicos y el amoníaco libre son convertidos a amonio en presencia de H₂SO₄, sulfato de potasio (K₂SO₄), y sulfato de cobre II (CuSO₄) como catalizador.

Durante la digestión en el matraz Kjeldahl, el carbono y el hidrógeno son oxidados a dióxido de carbono y agua, mientras el sulfato es reducido a dióxido de azufre y el grupo amino es liberado como amoníaco, el cual no puede escapar del medio ácido y permanece como una sal de amonio. Después de la adición de hidróxido, el amoníaco es destilado desde el medio alcalino y absorbido en ácido sulfúrico 0,02M, de la solución ácida el amoníaco es liberado por adición de NaOH a pH 11 y es leído con un electrodo selectivo.

Nitrógeno Amoniacal: Se determinó mediante el método de destilación-volumétrico (SM. 4500-NH₃ C) [66]. El pH de la muestra se ajustó a 9,5 con un tampón de borato para disminuir la hidrólisis de cianatos y compuestos orgánicos nitrogenados luego se destila sobre una solución de ácido bórico. El amoníaco destilado se determina volumétricamente con H₂SO₄ estándar y un indicador mixto o un pH-metro. Los cálculos se realizaron aplicando la Ecuación 19:

$$\text{mg NH}_3 \text{ N /L} = \frac{(A-B) \cdot 280}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde:

A= volumen de H₂SO₄ gastado para titular la muestra.

B= volumen de H₂SO₄ gastado para titular el blanco.

Cloruros (Cl⁻): Se determinaron a través del Método Argentométrico (SM. 4500 Cl⁻ - B.) [66], el cual se basa en una solución neutra o ligeramente alcalina (con pH entre 7 y 10), usando el cromato de potasio (K₂CrO₄) para indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata (AgNO₃). El cloruro de plata (AgCl) se precipita cuantitativamente antes de formarse el color rojo del cromato de plata (Ag₂CrO₄).

El cálculo de Cl⁻ en las muestras, se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Cl}^- = \frac{(A-B) \cdot N \cdot 35450}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde:

A: mL de AgNO₃ para muestra

B: mL de AgNO₃ para el testigo

N: Normalidad del AgNO_3

Sulfatos (SO_4^{2-}): Se determinaron por el Método Turbidimétrico (SM. 4500 SO_4^{2-} - E.) [66], en el cual el ion SO_4^{2-} forma una suspensión con cloruro de bario (BaCl_2) en presencia de ácido acético para formar cristales de sulfato de bario (BaSO_4) de tamaño uniforme. Se mide la absorbancia de la suspensión del sulfato de bario (BaSO_4) con el espectrofotómetro, y la concentración de SO_4^{2-} se determina por comparación de la lectura contra una curva estándar. Para obtener la concentración del ion sulfato en las muestras, se calculó mediante la siguiente Ecuación 21:

$$\text{mg SO}_4^{2-} / \text{L} = \frac{\text{mgSO}_4^{2-} \cdot 1000}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 21})$$

Acidez Total: Determinada por el método por titulación (SM. 2310-B) [66]. Se agregaron 3 gotas de fenolftaleína a un volumen apropiado de muestra (25ml) y se tituló con solución de NaOH 0.02 N valorando hasta la aparición de tinte rosa débil o pH 8,3.

Los cálculos se realizaron aplicando la Ecuación 22:

$$\text{Acidez como } \text{mg CaCO}_3 / \text{L} = \frac{(A \times B) \times 50000}{\text{ml de muestra}} \quad (\text{Ecuación 22})$$

A = mL de NaOH gastados en la titulación

B = normalidad del NaOH

Alcalinidad total: La alcalinidad del agua es su capacidad para neutralizar ácidos y es la suma de todas las bases titulables. Este parámetro se determinó mediante el Método por titulación (SM. 2320 - B.) [66]. Su valor puede variar significativamente con el pH del punto final. La muestra se valoró con una solución de ácido mineral fuerte hasta pH 8.3 y 4,5. Estos puntos finales determinados visualmente mediante indicadores adecuados, son los puntos de equivalencia seleccionados para la determinación de los tres componentes fundamentales. Con el indicador de fenolftaleína, el pH 8.3 está próximo al punto de equivalencia para las concentraciones de carbonato y dióxido de carbono y representa la valoración de todo el hidróxido y la mitad del carbonato, mientras que el pH inferior (4,5) está próximo al punto

de equivalencia para el ión hidrógeno y el bicarbonato y permite determinar la alcalinidad total.

Para calcular la alcalinidad se empleó la siguiente expresión:

$$\text{Alcalinidad en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de CaCO}_3 = \frac{((\text{mL de H}_2\text{SO}_4 * \text{Normalidad}) - (\text{mL NaOH} * \text{Normalidad})) * 50000}{\text{mL muestra}} \quad (\text{Ecuación 23})$$

Dureza Total: Se determinó por el Método con EDTA por volumetría (SM. 2340 C.) [66], el cual se fundamenta en que el ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio (EDTA) forman un quelato complejo soluble cuando se agregan a una solución de ciertos cationes metálicos.

Para determinar la dureza se aplicó la siguiente Ecuación 24:

$$\text{Dureza (EDTA) mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A * B * 1000}{\text{mL de muestra}} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Donde:

A: mL del titulador EDTA

B: mg de CaCO₃ equivalente a 1 mL del titulante EDTA

Dureza cálcica: este parámetro se determinó por el método volumétrico EDTA (SM. 3500-Ca D). Se tomaron 25 ml de muestra, agregando 2 ml de NaOH 1N para precipitar el magnesio e indicador de Murexida y se tituló por duplicado con EDTA hasta coloración violeta. La dureza cálcica se calculó mediante la ecuación 25:

$$\text{Dureza de Ca como mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A * B * 1000}{\text{mL de muestra}} \quad (\text{Ecuación 25})$$

Dónde: A = ml de EDTA utilizados en la titulación

B = mg de CaCO₃ equivalentes a 1 ml de titulante EDTA

Color real: se determinó mediante el método espectrofotométrico (SM. 2120 C) [66].

Se considera que el color de un desecho industrial es el color de la luz transmitida por la solución, después de eliminar los sólidos suspendidos, incluyendo las partículas pseudo coloidales, los datos de transmisión de luz se convierten a términos de clasificación de color usando las normas adaptadas por la comisión internacional de iluminación y el método de las

ordenadas selectas.

Turbiedad: se determinó mediante el método Nefelométrico (SM 2130 B) [66].

La turbiedad en el agua es causada por materia suspendida y coloidal tal como arcilla, sedimento, materia orgánica e inorgánica dividida finamente, plancton y otros microorganismos microscópicos. La turbiedad es una expresión de la propiedad óptica que causa la luz al ser dispersada y absorbida en vez de transmitida sin cambios en la dirección del nivel de flujo a través de la muestra: en otras palabras, es la propiedad óptica de una suspensión que hace que la luz sea reemitida y no transmitida a través de la suspensión. A mayor intensidad de dispersión de la luz, mayor es la turbiedad.

Carbono Orgánico Total (COT): El carbono orgánico en agua está conformado por una variedad de compuestos orgánicos en diferentes estados de oxidación y se determinó por el método (SM 5310 B) [66]. La muestra se introdujo en el tubo de combustión del Carbono Total (CT), este se llenó con el catalizador, se oxidó y calentó la muestra a 680°C. En la muestra quemada en el tubo, el CT se convirtió en bióxido de carbono (CO₂). El portador de gas con flujo de 150 mL/min lleva los productos de combustión de la muestra del tubo de combustión a un electrodo deshumidificador, donde el gas es deshidratado, luego los productos son llevados a través del halógeno para remover cloro y otros halógenos. Finalmente, el portador del gas entrega los productos de combustión de la muestra al analizador de gas infrarrojo dispersado (NDIR), donde se detecta el CO₂. La salida de información se entrega como un pico, el área del pico es proporcional a la concentración del CT en la muestra. El carbono inorgánico (CI) se detectó como carbonato y dióxido de carbono. El COT se midió por la diferencia de los valores de CT y CI.

3.3 ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.

Se realizó análisis de coliformes totales, *E. coli* y otras eterobacterias por el método de filtración por membrana. (SM. 9222 B) [66], para lo cual se aplicó el siguiente procedimiento:

- *Preparación del medio:* Disolver 25,6 g medio de cultivo en un litro de agua destilada estéril. Mezclar y calentar hasta disolver completamente, dejar enfriar a 45-50 °C y servir en las cajas de petri, dejar solidificar y llevar a la nevera a 4 °C. Este medio puede conservarse por un tiempo máximo de 1 mes.
- *Fase Analítica:* Desinfectar completamente el área de trabajo y material. Colocar el portafiltro estéril sobre la base del embudo y filtrar 100 mL de la dilución escogida según la Tabla 1. Para realizar las diluciones disponer dos frascos Schott con 100 mL de agua de peptona tamponada estéril al 1% como mínimo para cada muestra. De acuerdo a las diluciones a realizar, se extrae del frasco que contiene el agua de peptona un volumen igual al determinado de acuerdo a la dilución.

Se mezcló vigorosamente la muestra y se reemplazó el volumen original con la alícuota de la muestra. Las diluciones se realizaron de acuerdo a la Tabla 1.

Tabla 1. Series de Dilución para Aguas.

CUADRO DE SERIES DE DILUCIONES PARA AGUAS			
Tipo de Dilución	Volumen de la muestra (mL)	Volumen final (mL)	Dilución
I	10	100	-1
II	1	100	-2
	0,1	100	-5
	0,1	100	-8
	0,1	100	-3
III	0,1	100	-6
	0,1	100	-9
	0,1	100	-2
IV	1	100	-4
	1	100	-7
	0,1	100	-7

Las diluciones a sembrar se filtraron a través de la membrana de nitrato de celulosa estéril con poro de 0,45µm. Se incubó la caja en posición invertida y se dejó por 24 horas a 37°C, al cabo de este tiempo se realizó el conteo del número de colonias resultantes. Los resultados se expresan en unidades formadoras de colonias por 100 mL (UFC/100 mL). Los coliformes totales incluyen todas las colonias tanto las de color rojo salmón (coliformes totales) más las de color violeta o azul (*E.coli*) y se multiplicó por el inverso del factor de dilución analizado. Para *E.coli*, se cuentan solamente las colonias de color violeta o azul, se multiplica por el inverso del factor de dilución analizado. Para otras enterobacterias se cuentan las colonias blancas y en el caso de presentarse colonias de otros colores diferentes a violeta y rosa esta también se cuentan como otras enterobacterias.

3.4 SÍNTESIS DE MATERIALES

Síntesis del floculante

El floculante sintetizado en el laboratorio, se obtuvo usando la metodología propuesta por Muñoz y colaboradores [62] la cual incluye la polimerización activada por microondas y ultrasonido, utilizando como materia prima algunos derivados del almidón.

El almidón se cationiza por reacción con el monómero catiónico cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio al 60% mediante el siguiente procedimiento: Se diluyeron 1,3 g de almidón en 120mL de agua destilada a 50 °C. Se mezclaron 15 mL 1 N de hidróxido de sodio con cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio. Esta reacción se llevó a cabo en un tiempo total de 18 horas. Se adicionó ácido clorhídrico 0,1M para llevar a pH 7 de la solución, esto con el fin de detener el proceso de cationización. Después se disminuyó la temperatura de la solución y el polímero se precipitó en exceso de isopropanol (al 97%), posteriormente el sólido obtenido se secó a 40°C por 6 horas [62].

Se utilizaron de igual forma floculantes comerciales catiónicos, aniónicos y no iónicos identificados como FL40 N, FL31N, sumicol, FA 920, FO4190, FL22N y FL23N

Síntesis de fotocatalizadores

TiO₂ sol-gel

Se usó como material de referencia el dióxido de titanio comercial Evonik Degussa P25.

El TiO_2 preparado en el laboratorio se sintetizó siguiendo el método Sol-gel [26], por hidrólisis controlada de tetraisopropóxido de titanio (TTiP Aldrich al 97%) en disolución con isopropanol, añadiendo agua destilada en proporción 1:1. El precipitado obtenido se recuperó por filtración y se secó a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas, una parte de este polvo se calcinó a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas y la cantidad restante se sometió a los procesos de modificación que se describen a continuación. El fotocatalizador obtenido en esta etapa se denominó s- gTiO_2 .

TiO₂ Sulfatado

El TiO_2 sintetizado según el procedimiento descrito en el apartado anterior, fue sometido al proceso de sulfatación [38] por inmersión del sólido en solución 1,0 M de H_2SO_4 , esta suspensión se mantuvo en agitación constante durante 1 hora, se filtró y se secó a 110°C durante 12 horas, el polvo obtenido se sometió a calcinación por 2 horas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (S- TiO_2).

TiO₂ Fluorizado

Parte del TiO_2 sintetizado se modificó por fluorización [38], a través de la inmersión del sólido en solución 10,0 mM de NaF, se ajustó el pH a 3,0 usando una solución 1,0 M de HCl para controlar la acidificación y se dejó en agitación por 1 hora, posteriormente el material se recuperó por filtración, secado y calcinación a 650°C por 2 horas, este fotocatalizador se identificó como F- TiO_2 .

3.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Se llevó a cabo un amplio estudio estructural, morfológico y superficial de los materiales sintetizados, usando diferentes técnicas de caracterización cuyo procedimiento general e instrumentos utilizados se describen a continuación:

Difracción de rayos-X (DRX)

La composición de las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los materiales se estudiaron por DRX. Para ello se usó un difractómetro PW1700 de Philips. Se empleó la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu. Todos los difractogramas se obtuvieron haciendo un barrido continuo de ángulo 2θ entre 20 y 80° . Los tamaños de cristalito de la fase Anatasa se calcularon usando

los datos de posición y anchura del pico más representativo en 25,225° de Anatasa y la ecuación de Scherrer (ecuación 26):

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 26})$$

Dónde:

K= Constante de Scherrer, depende de la forma de los cristalitos (0.9)

λ = Longitud de onda de la radiación incidente (CuK α , λ = 1,54186 Å)

B= Anchura del pico a mitad de altura

θ = Posición del pico.

Para obtener los valores de anchura a mitad de la altura de los picos, se usó la Función de Voigt. La proporción de las fases cristalinas se estimó a partir de las intensidades de los picos de difracción usando las ecuaciones de Zhang y colaboradores [67]:

$$W_A = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ecuación 27})$$

$$W_R = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ecuación 28})$$

$$W_B = \frac{K_B I_B}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ecuación 29})$$

Dónde:

WA, WR y WB = Fracciones en peso de la Anatasa, el Rutilo y la Brookita respectivamente.

IA, IR e IB = Intensidades integradas de los picos de Anatasa (101), Rutilo (110) y Brookita (121), respectivamente.

$$K_A = 0.886 \quad K_B = 2.721$$

Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Esta técnica se utilizó para estudiar las propiedades de absorción de luz de las muestras. Se usó un espectrómetro Varian modelo Cary 100, equipado con una esfera de integración y usando BaSO₄ como referencia. Los valores de band gap de los fotocatalizadores se calcularon con la función de KubelkaMunk $F(R_\infty)$ (ecuación 30), la cual relaciona la reflectancia difusa del material (R) con los coeficientes de adsorción (k) y de dispersión (σ):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \propto \frac{k}{\sigma} \quad (\text{Ecuación 30})$$

Se siguió el método propuesto por Tandon y Gupta para semiconductores indirectos [68] por representación de la función $(F(R\infty) \cdot h^{1/2})$ frente a la energía de radiación ($h\nu$). La extrapolación de la porción lineal de esta función a una absorbancia igual a cero da una estimación del valor de la energía del band gap.

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

El análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en los fotocatalizadores se realizó mediante FTIR. El FTIR se llevó a cabo utilizando la celda de ATR de un espectrómetro Thermo Scienti Nicolet iS50 FT-IR. Se utilizaron intervalos de 4000-400 cm^{-1} , una resolución de 2 cm^{-1} y una velocidad de retroceso de 10 y 6,2 kHz respectivamente.

Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X (XRF).

La composición química en los fotocatalizadores se determinó por XRF usando un espectrofotómetro Panalytical secuencial Axios, con un ánodo de Rodio como fuente de radiación. Para realizar las mediciones las muestras se soportaron en pastillas hechas con ácido bórico, sobre las que se prensó cada muestra mezclada con cera (10 Wt.%).

Fisisorción de Nitrógeno

Para las medidas de área superficial S_{BET} (Brunauer Emmett-Teller) se usó un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las medidas se realizaron mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K. Las muestras pesadas se desgasificaron previamente a 423 K durante 1 h en vacío y en corriente de N_2 seco.

Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Esta técnica permitió evaluar cualitativa y cuantitativamente la composición superficial de las muestras, se usó un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10, el cual trabaja con un paso de energía constante de 50 eV. La cámara principal del espectrómetro opera a una presión de $<2 \times 10^{-9}$ Torr y está equipada con un analizador de electrones hemisférico EA-200 MCD con una fuente dual de rayos-X. Se trabajó con la línea $K\alpha$ del Al ($h\nu = 1486.6$ eV) a 120 W y 30 mA. En todos los experimentos se usó como referencia la señal del C 1s (284.6 eV). Las

muestras fueron desgasificadas en la precámara del instrumento a 423 K a una presión de $<2 \times 10^{-8}$ Torr para eliminar el agua quimisorbida.

Granulometría

Para la determinación del tamaño de grano de cada material se realizó tamizaje en un juego de mallas de aberturas de diferente diámetro siguiendo el método de ensayo estándar para análisis por malla de agregados gruesos y finos (ASTM C 136 – 01).

Potencial Zeta:

Es una medida del potencial eléctrico entre las partículas que indica la repulsión y atracción entre ellas. Estos ensayos fueron realizados en un equipo Zetasizer Nano Series- Nano Z, Mervern.

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES.

La eficiencia de los materiales sintetizados en el tratamiento de las aguas residuales provenientes de industrias procesadoras de lácteos del departamento de Boyacá, se evaluó según los procedimientos que se indican a continuación.

Evaluación de la actividad del floculante:

Se evaluaron 7 floculantes comerciales provistos por la empresa Novaquímica Colombia S.A. y uno sintetizado en el laboratorio según el procedimiento descrito en la sección precedente, se midió la efectividad inicialmente por inspección visual y medición de turbiedad, posteriormente, usando el floculante con mejores resultados se realizó la prueba de jarras para determinar la concentración óptima a la cual se realizó el tratamiento de floculación.

La prueba de jarras se realizó dejando el pH fijo y variando la dosis de floculante, se dejó un recipiente como control y los otros 5 se ajustaron a diferentes contenidos de floculante. El floculante se adicionó en solución de 100 ppm variando el volumen adicionado a cada vaso y se agitó a 100 rpm durante 1 minuto. Después se bajó la velocidad de agitación entre 25 a 35 rpm por 20 minutos, se dejó en reposo de 30 a 45 minutos para sedimentar y se retiró el

floculo. Posterior a esto se midió la turbiedad final en cada vaso, el vaso con la menor turbiedad se seleccionó como la concentración de coagulante más efectiva [13].

Para evaluar la efectividad del tratamiento de floculación se midieron los parámetros de sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, dureza total y cálcica y sulfatos en las muestras de agua residual de las tres plantas de procesamiento de lácteos con aplicación del mejor floculante y el menos efectivo

Evaluación de fotólisis

Teniendo en cuenta que la luz UV tiene efecto bactericida, se llevaron a cabo experimentos de fotólisis o reacción blanco, sin catalizador. Se evaluaron diferentes intensidades de luz: 30, 60 y 120 W/m², para medir la intensidad de la luz incidente (I) se usó un fotómetro UVA, PMA 2200 Delta OHM HD 2102.2. La intensidad mínima de 30 W/m², se seleccionó por ser cercana a la intensidad de la luz solar en Tunja [69], por esta razón se utilizó en la reacciones fotocatalíticas.

Efecto de la adsorción

Para el estudio de la adsorción de los contaminantes y el estudio del efecto del contacto de las bacterias con el fotocatalizador se preparó una suspensión de 1g/L de fotocatalizador P25 en las muestras de aguas residuales de las industrias de lácteos, con agitación constante por un tiempo de 2,5 horas en oscuridad, luego de pasado el tiempo se analizó la muestra por DQO, DBO₅ y microbiología. Esta se realizó para a fin de establecer una posible remoción de contaminantes durante el periodo de agitación en oscuridad, previo a la reacción fotocatalítica.

Evaluación de la actividad Fotocatalítica

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch pyrex de 400 mL, usando 250 mL de muestra de agua residual, 1g/L de catalizador y un flujo continuo de oxígeno de 0,84L/h, el tiempo total de reacción fue de 5,0 horas con una intensidad de luz de 30 W/m², como fuente de luz se usó una lámpara Osram Ultra-Vitalux con un espectro de radiación solar en los rayos UVA y UVB. Con el fin de favorecer el equilibrio de adsorción-desorción, antes de la irradiación, la suspensión se agitó durante 10 min en oscuridad y flujo

de oxígeno. Se realizó seguimiento a las 2,5 y 5,0 horas de reacción para análisis fisicoquímico y microbiológico.

Se seleccionó el fotocatalizador que presentó el mejor rendimiento fotocatalítico y se ensayó este material con las diferentes intensidades de luz.

Evaluación de la combinación de tratamientos Floculación-Fotocatálisis.

Para verificar la efectividad de los procesos combinados, se seleccionó el mejor floculante y el mejor fotocatalizador, inicialmente se aplicó el proceso de floculación, se retiró el floculo y luego se aplicó el tratamiento de fotocátalisis a las muestras de agua residual usando las condiciones experimentales descritas en el ítem inmediatamente anterior e intensidades de 30 y 120 W/m².

Con el fin de determinar la incidencia de la concentración del fotocatalizador y del tiempo de reacción se realizaron diferentes tests fotocatalíticos aumentando la masa del material fotocatalizador y el tiempo de reacción al doble de los valores iniciales. De igual forma en todos los ensayos, se estudiaron las variables de respuesta DQO, DB₅O y eliminación bacteriana de *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias.

Se evaluó el reciclo del fotocatalizador en el tratamiento combinado floculación-fotocatálisis para determinar la vida útil del mismo y para posteriores estudios económicos.

En esta investigación se utilizó un diseño experimental en bloques completamente aleatorizados, el error experimental se disminuyó aumentando el número de experimentos por lo que las mediciones de los parámetros se realizaron por duplicado en todos los casos obteniéndose un porcentaje de error del 0,1%. Los resultados tabulados en las gráficas corresponden al promedio de las muestras tomadas en las empresas estudiadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO INICIAL DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.

Se realizó análisis fisicoquímico a las muestras tomadas en 6 empresas procesadoras de lácteos del departamento de Boyacá, se evaluaron los parámetros establecidos en el artículo 12 de la Resolución 0631 de 2015 y una determinación microbiológica para establecer la presencia y concentración de las bacterias *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. Como se puede observar, en las empresas analizadas se presenta un incumplimiento en los parámetros de DQO, grasa, pH, DBO₅ y sólidos sedimentables tanto en los valores obtenidos por empresa como en el promedio al compararlo con los límites máximos permisibles para el vertimiento de estas aguas residuales consignados en la legislación nacional. Grasas y aceites y DQO se analizaron en el laboratorio de extensión de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería y los resultados se reportaron como el ejemplo que aparece en el Anexo 1 y 2. Nitrógeno total y amoniacal se realizaron en el laboratorio de Análisis de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químicas y los resultados se reportaron como aparece en el Anexo 3

Teniendo en cuenta los resultados arrojados por el análisis fisicoquímico y microbiológico, para la presente investigación se decidió aplicar tratamiento a las muestras de aguas residuales provenientes de las empresas que además de incumplir los parámetros fisicoquímicos presentan alta contaminación microbiológica en sus efluentes. Atendiendo al secreto industrial y a la colaboración brindada por cada una de estas empresas a la presente investigación, no se mencionan los nombres de las marcas comerciales y en adelante las empresas de estudio se denominarán en el presente documento como empresas 1, 2 y 3.

Tabla 2. Análisis fisicoquímico y microbiológico inicial de las aguas residuales provenientes de las empresas procesadoras de lácteos en estudio.

PARAMETRO	Unidades	Resolución 0631/2015	EMPRESA #1	EMPRESA #2	EMPRESA # 3	EMPRESA # 4	EMPRESA # 5	EMPRESA # 6	PROMEDIO
DQO	mg /L	450,0	51000	66,51	4745	191,82	191,8	9400	10933
Nitrógeno total	mg/L	Análisis	2	3	2	17	6	2	5,3
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	Análisis	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Grasas y Aceites	mg/L	20,0	61,2	32,4	157,2	422,2	1019,3	1746,2	573
pH	Und. pH	6,0 a 9,0	4,1	8,1	4,05	4,6	3,6	4,05	4,75
Acidez	mg CaCO ₃ /L	Análisis	50	0	20	140	60	40	51,6
DBO₅	mg O ₂ /L	250,0	1379,31	51,72	103,44	103,44	103,44	120,68	310
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	Análisis	372,4	70	112	1008	210	154	321
Cloruros	mg/L	500,0	407,67	70,9	88,62	886,25	141,8	177,25	295
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	Análisis	750,68	210,19	190,17	900,81	640,58	480,43	528,8
Dureza Cálctica	mg CaCO ₃ /L	Análisis	145,13	180,16	150,13	500,45	240,21	410,37	271
Sulfatos 420nm	mg/L	500,0	135,19	409,31	25	347,15	7,35	106,76	171,7
Solidos sedimentables	mL/L	2,0	2,35	6	0,4	50	280	2,5	56,8
Solidos Suspendidos Totales	mg/L	150	1,08	0,78	0,49	4,02	8,27	1,87	2,75

PARAMETRO	Unidades	Resolución 0631/2015	EMPRESA #1	EMPRESA #2	EMPRESA # 3	EMPRESA # 4	EMPRESA # 5	EMPRESA # 6	PROMEDIO
Color real	436 nm	Análisis	2,20	1,35	0,92	-	2,19	-	1,66
	525nm	Análisis	2,1	1,28	0,78	2,99	2,10	2,87	2,02
	620nm	Análisis	1,94	1,26	0,69	2,93	2,03	2,83	1,94
<i>E. Coli</i>	UFC/ 100mL	-	7x10 ⁵	0	4,7 x10 ³	1 x10 ⁵	0	3,1 x10 ⁶	6,5 x10 ⁵
Coliformes Totales	UFC/ 100mL	-	5,4x10 ⁶	0	9,8 x10 ⁸	1 x10 ⁸	0	1,4 x10 ⁹	4,1 x10 ⁸
Otras Enterobacterias	UFC/ 100mL	-	6,5 x10 ³	4,2 x10 ³	2, x10 ⁶	0	0	7,3 x10 ⁵	4,5 x10 ⁵

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES.

Caracterización de los floculantes

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Por FTIR se identificaron los grupos funcionales presentes en los floculantes estudiados, en la figura 6 se presentan los espectros FTIR obtenidos en todas las muestras se observó una banda localizada a 3355cm^{-1} , correspondiente a vibraciones del grupo OH, la presencia de una banda en 3147cm^{-1} es característica de la vibración de tensión N-H, esta banda presenta una mayor intensidad en el material comercial denominado FL31N lo que indica una mayor cantidad de grupos amino responsables de la alta carga catiónica reportada en la ficha técnica del fabricante del material. Adicionalmente, en todas las muestras se observó la presencia de vibraciones de tensión y flexión C-H correspondientes a la banda localizada en 2939cm^{-1} y 1475cm^{-1} , respectivamente; además vibraciones de flexión N-H en 1656cm^{-1} y la vibración de tensión C-N en 1430cm^{-1} . La vibración de tensión C-O en 1277cm^{-1} se observó solamente en las muestras FL31 N y la sintetizada en el laboratorio, las bandas ubicadas entre 1069 y 907cm^{-1} corresponden a vibración del grupo $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, la banda en 600cm^{-1} corresponde al grupo Cl-C presente en estas dos muestras. Adicionalmente, en la muestra FL31 N se tienen bandas correspondientes a estiramiento de C=O en 1755cm^{-1} y en 861cm^{-1} la flexión N-H lo que confirma la presencia de grupos amino en superficie, comparando este espectro con la literatura se podría decir que corresponde a una poliacrilamida [70].

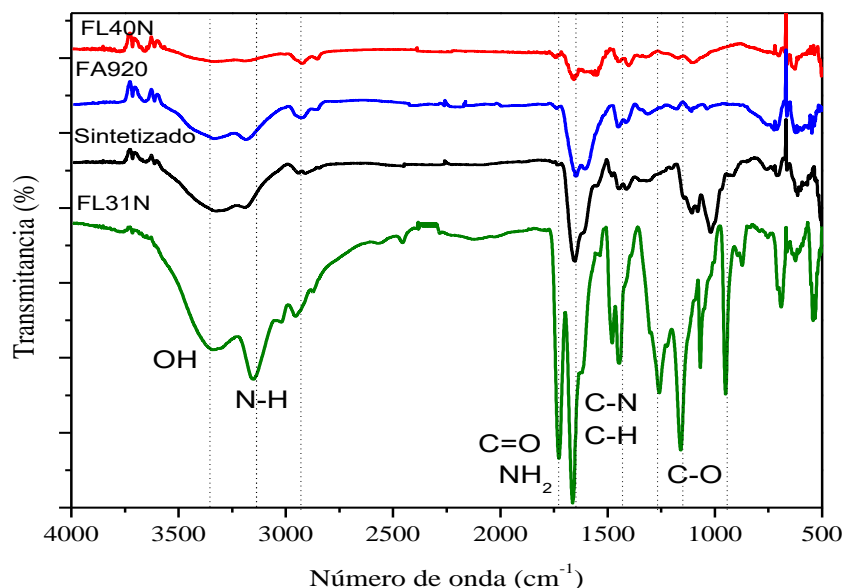


Figura 6. Espectros FT-IR de los floculantes

Difracción de rayos-X (DRX):

Por DRX fue posible determinar la cristalinidad de los materiales floculantes, los difractogramas obtenidos se representan en la Figura 7, donde se observa que el floculante FL31 N presenta cuatro picos característicos de cloruro de sodio en $37,3^\circ$, $52,3^\circ$, $53,9^\circ$ y $66,5^\circ$ al compararlo con la base de datos del programa Xpert, mientras que FL40N solo presenta un pico en $52,3^\circ$, FA920 presenta el pico en $52,3^\circ$ y un amplio halo entre 19° a 36° característico de sustancias amorfas, el material sintetizado en el laboratorio presentó únicamente el halo característico de una sustancia amorfa entre 19° y 33° .

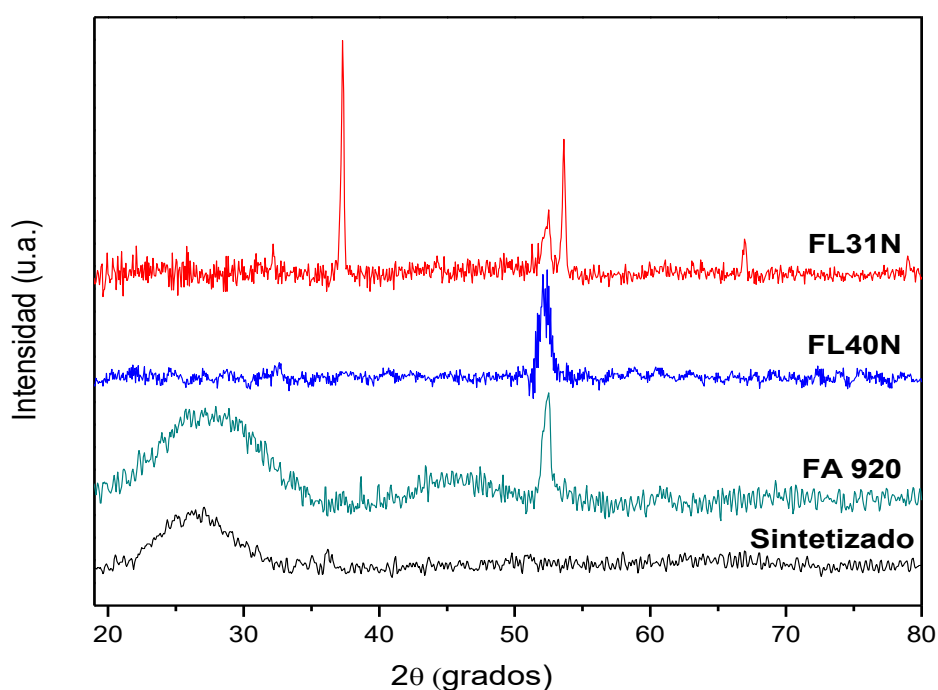


Figura 7. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales floculantes

Fluorescencia de rayos X:

Por fluorescencia de rayos X se determinó la presencia de una cantidad de elementos presentes en los materiales floculantes, como se reporta en la tabla 3 fue posible confirmar el porcentaje de cloro presente en los materiales FL31N, sintetizado y FA 920, el cual fue identificado por FTIR, de igual forma se reporta en contenido de otros elementos como K, S, Si, Al, P, Ca, P y Zn.

Tabla 3. Resultados de Fluorescencia de rayos X para los materiales floculantes

Floculante	Porcentaje elemental
Sintetizado	Cl: 83,9 % K: 10,3 % S: 3,26 % Al: 1,1 % Ca: 0,4 % P: 0,4 %
FL31 N	Cl: 94,6 % S: 2,15 % Al: 1,7 % Si: 0,80 % P: 0,64 %
FL40 N	Na: 51 % Si: 32 % Al: 10 % S: 5,2 %
FA 920	Cl: 89,6 % S: 6,58 % Zn: 2,3 % Al: 1 % Si: 0,50 %

Potencial Zeta:

Con el fin de determinar el potencial Zeta de los materiales floculantes se analizó el más efectivo FL31N, las mediciones realizadas se observan en la figura 8 con un resultado promedio de 34,07 mV lo que nos confirma que este material es altamente catiónico.

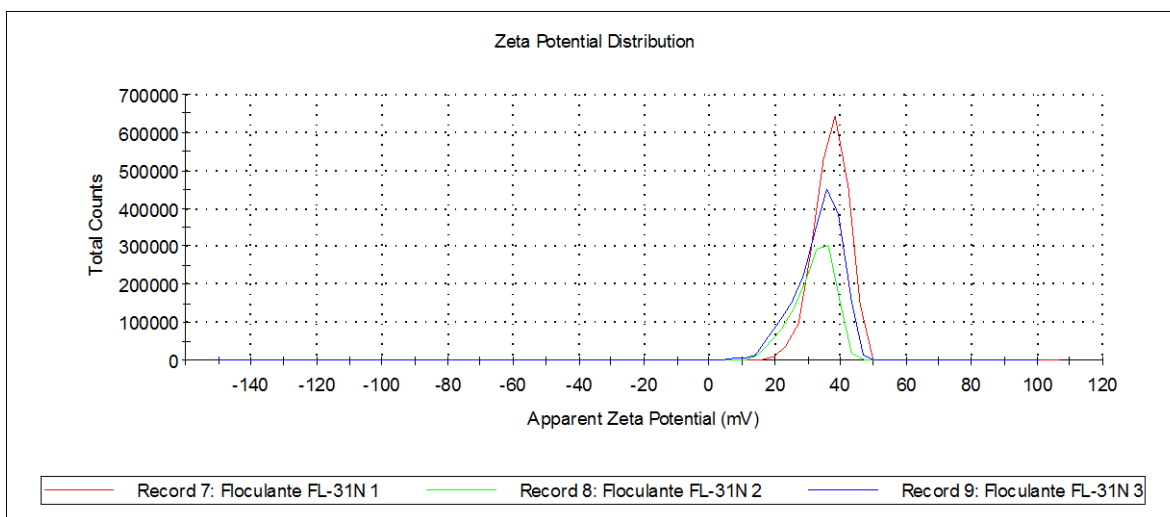


Figura 8. Potencial zeta del floculante FL31N

En la figura 9 se reportan las mediciones del potencial zeta del floculante FL40 N con un valor promedio de -42,13 confirmado que es un material con elevada carga aniónica. Estos análisis se realizaron en el laboratorio del grupo de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Antioquia y los resultados se reportaron como aparece en el Anexo 4.

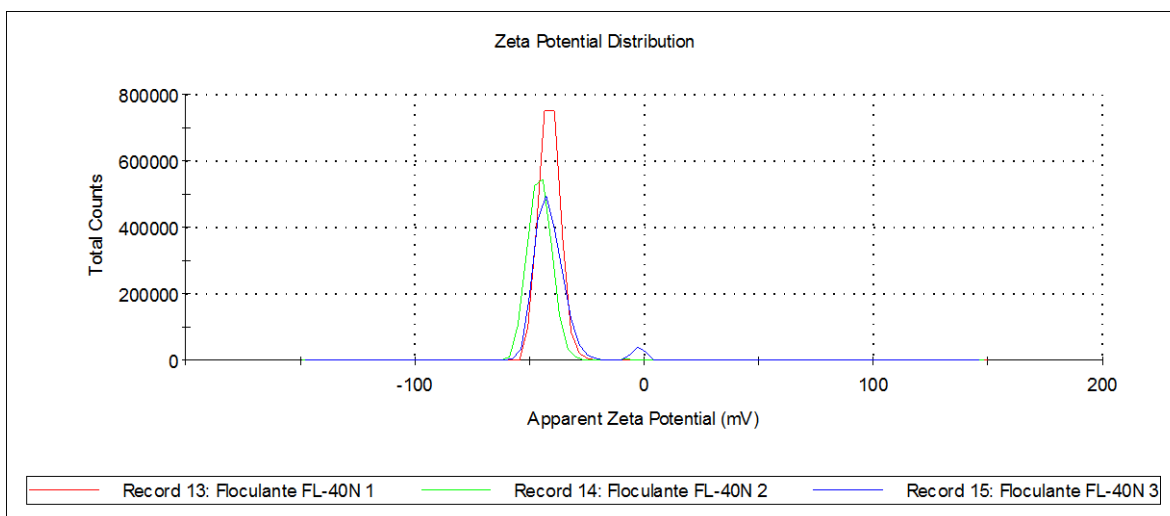


Figura 9. Potencial zeta del floculante FL40N

Caracterización de los Fotocatalizadores

La Tabla 4 presenta un resumen general de los principales resultados de caracterización de los fotocatalizadores, los cuales se explican y analizan detalladamente a continuación.

Área superficial BET:

En general, se observó que la menor área superficial (S_{BET}) la presenta el dióxido de titanio sintetizado en laboratorio por el método Sol gel, esto se debe principalmente a la sinterización de las partículas de TiO_2 durante la calcinación a $650^{\circ}C$ empleada en la síntesis del fotocatalizador. También se evidencia que la fluorización y la sulfatación del TiO_2 tienen un efecto protector sobre la superficie de la titania durante este proceso de calcinación, de modo que se inhibe la aglomeración de las partículas [35, 43, 74], razón por la cual estos dos fotocatalizadores presentan una mayor área superficial comparada con s-g TiO_2 y valores similares al área superficial de TiO_2 comercial P25 Evonik.

Tabla 4. Resultados de Caracterización de fotocatalizadores: donde D_{ANATASA} corresponde al tamaño de cristal de Anatasa y S_{BET} es el área superficial de los materiales

Fotocatalizador	S_{BET} (m^2/g)	D_{Anatasa} (nm)	Tamaño de grano (μ)	Energía de enlace (eV)		Ancho de Banda (eV)	O/Ti
				Ti 2P _{3/2}	O 1S		
P25	51	22	178,3	458,5	529,8	3,23	1,87
s-gTiO ₂	11	17	416,2	458,5	529,8	3,30	1,96
F-TiO ₂	51	24	380,8	458,4	529,6	3,21	2,0
S-TiO ₂	58	20	414,4	458,5	529,8	3,20	1,70

Difracción de rayos-X (DRX):

La cristalinidad de los materiales se determinó por DRX y los difractogramas obtenidos se representan en la Figura 10, donde se observa que los fotocatalizadores P25 y s-gTiO₂ presentan las fases cristalinas Anatasa y Rutilo, identificadas por sus señales características localizadas en 25,225° y 27,325°, respectivamente [37,74]. Los materiales modificados F-TiO₂ y S-TiO₂ solo presentan la fase cristalina Anatasa, lo que se atribuye, como se mencionó anteriormente al efecto protector de las especies fluoruro y sulfato sobre la superficie del dióxido de titanio durante la síntesis, de esta forma se inhibe la formación de rutilo por efecto de la temperatura.

El tamaño de cristal de Anatasa fue calculado mediante la ecuación de Scherrer ($D=K\lambda/\cos \theta$) cuyos valores se reportan en la Tabla 4, en general se encontró que se ve favorecido el aumento del tamaño de cristalito de Anatasa por los procesos de sulfatación y fluorización comparados con el dióxido de titanio Sol-gel [35].

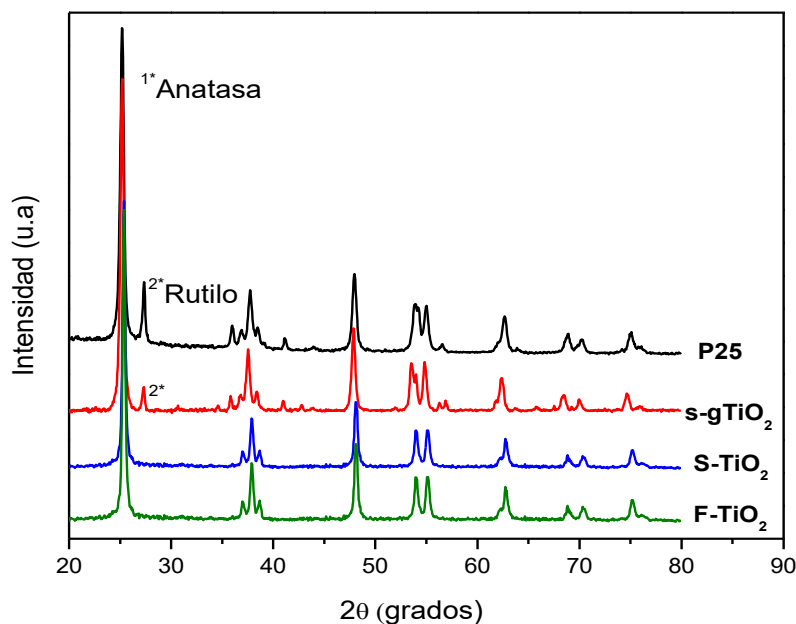


Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X para fotocatalizadores basados en TiO_2

Espectrofotometría UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS):

Las propiedades de absorción de luz de los fotocatalizadores se evaluaron mediante la técnica de UV-Vis DRS, los espectros obtenidos se presentan en la Figura 11, donde se observa la banda de absorción característica del TiO_2 entre 200 y 400 nm; el TiO_2 fluorizado presenta un leve desplazamiento de la banda de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético, esto debido a la presencia de iones fluoruro presentes en la superficie del fotocatalizador.

Los valores de ancho de banda de cada muestra analizada se hallaron siguiendo el método propuesto por Tandom y Gupta para semiconductores indirectos [68] como se indicó en el apartado 2.2 y se presenta en la Tabla 2. El valor de band gap del S- TiO_2 y F- TiO_2 es de 3.20 eV y 3.21 eV, respectivamente lo que corresponde a los valores de la fase Anatasa [71], confirmando la presencia de esta fase cristalina en los materiales. El ancho de banda de los materiales modificados no presenta cambios significativos comparados con el dióxido de titanio P25, sin embargo al compararlo con el dióxido de titanio sol gel se concluye que la sulfatación y fluorización disminuyen levemente el ancho de banda del TiO_2 .

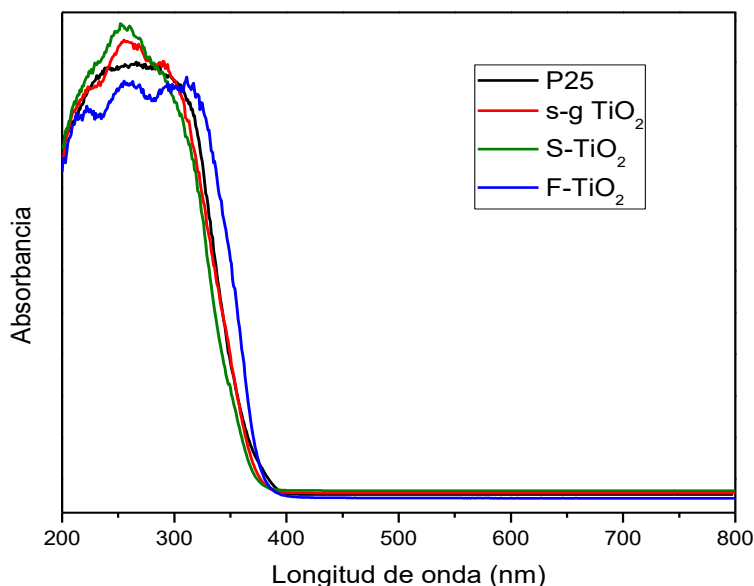


Figura 11. Espectros UV–Vis DRS para fotocatalizadores basados en TiO_2

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Por FTIR se identificaron los grupos funcionales y la hidroxilación superficial de los materiales estudiados, en la literatura se reportan diferentes grupos hidroxilo superficiales presentes en TiO_2 [72], cuya representación gráfica se incluye en la Figura 12.

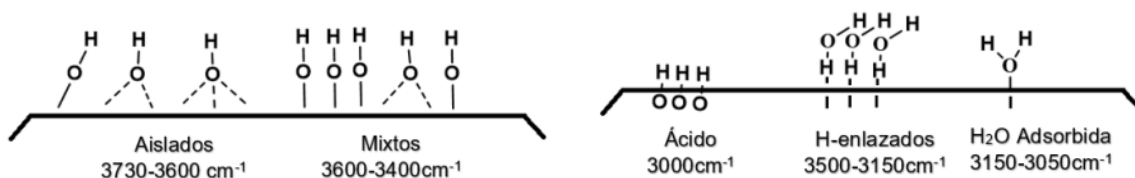


Figura 12. Grupos hidroxilo superficiales presentes en el TiO_2 . Adaptado de Araña y colaboradores [72]

El intervalo entre 4000 y 2400 cm^{-1} del espectro IR permite evaluar la distribución y el tipo de grupos hidroxilo superficiales presentes en los fotocatalizadores como se muestra en la figura 13. La banda localizada a 3697 cm^{-1} evidencia la presencia de grupos OH^- aislados en todas las muestras analizadas [62,73]. Las bandas localizadas en 3385 cm^{-1} y 2915 cm^{-1} se asigna a especies Ti-OH terminales y agua adsorbida Ti-OH_2 , respectivamente [74]. La intensidad de la banda atribuida al grupo terminal Ti-OH es mayor en el espectro S-TiO_2 que para los demás fotocatalizadores. La densidad de OH^- en superficie en el agua adsorbida, son

un factor importante para la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) [75], este análisis es de importancia ya que son los radicales hidroxilo los responsables de la degradación de contaminantes orgánicos. En función de lo observado por FTIR sería de esperar que una superficie más hidroxilada favoreciera la generación de radicales hidroxilo y por ende la efectividad del tratamiento fotocatalítico de las aguas residuales.

La Figura 14 muestra los espectros FT-IR de todos los fotocatalizadores analizados en la región entre 1800 y 1000 cm^{-1} , la banda observada en todos los catalizadores a 1627 cm^{-1} se asigna a los modos normales de vibración de flexión del agua (ν_2) mientras que la banda localizada en 2915 cm^{-1} en la figura 13 se atribuye a los modos de vibración de estiramiento asimétrico (ν_3) y estiramiento simétrico (ν_1) [76].

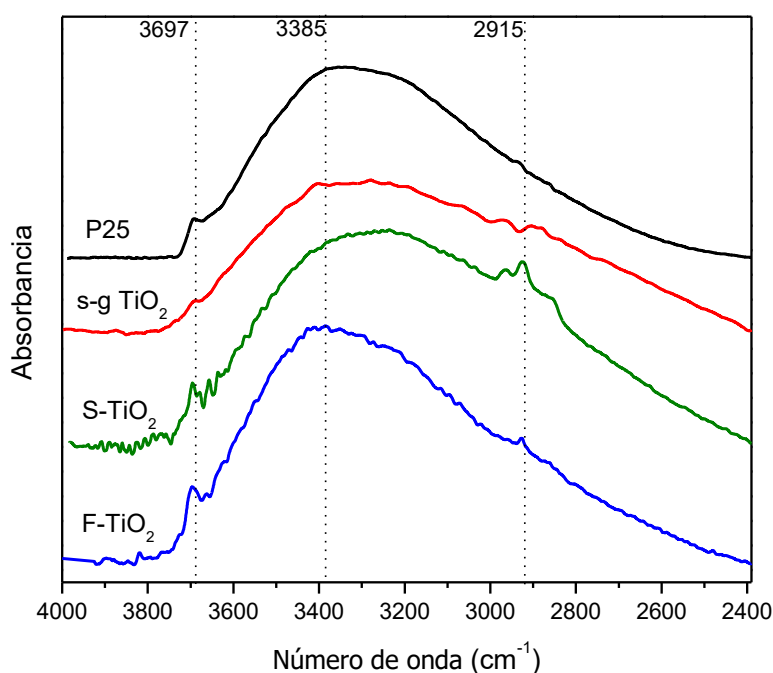


Figura 13. Espectros FT-IR de los fotocatalizadores analizados en la región entre 4000 y 2400 cm^{-1} .

En la región entre 1800 y 100 cm^{-1} fue posible detectar bandas correspondientes a especies de sulfato, en la literatura se han reportado dos vibraciones de sulfato en FTIR: el estiramiento simétrico no degenerado ν_1 y el estiramiento asimétrico degenerado triple ν_3

[77]. Si el sulfato forma un complejo de superficie binuclear bidentado (puente), la simetría se reduce a C_{2v} , y la banda ν_3 se divide en tres bandas entre 1052 y 1120 cm^{-1} , mientras que la banda ν_1 se desplaza a alrededor de 1000 cm^{-1} [78,79]. Como se muestra en la Figura 11, en el espectro del S-TiO₂ se detectaron tres bandas a 1120 , 1102 y 1052 cm^{-1} , una comparación entre este espectro y otros reportados en la literatura, nos lleva a confirmar la presencia de grupos sulfato mono y bidentados en la superficie de este catalizador remanentes del proceso de síntesis, demostrando que la temperatura de calcinación aplicada durante la preparación no lleva a la eliminación total de los grupos sulfato [78,79]. En la Figura 11 las bandas en 1544 , 1391 y 1269 cm^{-1} se asignan a las vibraciones del OH-enlazando al átomo de metal en el fotocatalizador F-TiO₂, Las bandas anchas a baja frecuencia se atribuyen a las vibraciones de tensión M-O-M. (Donde M=metal O=oxígeno) [75].

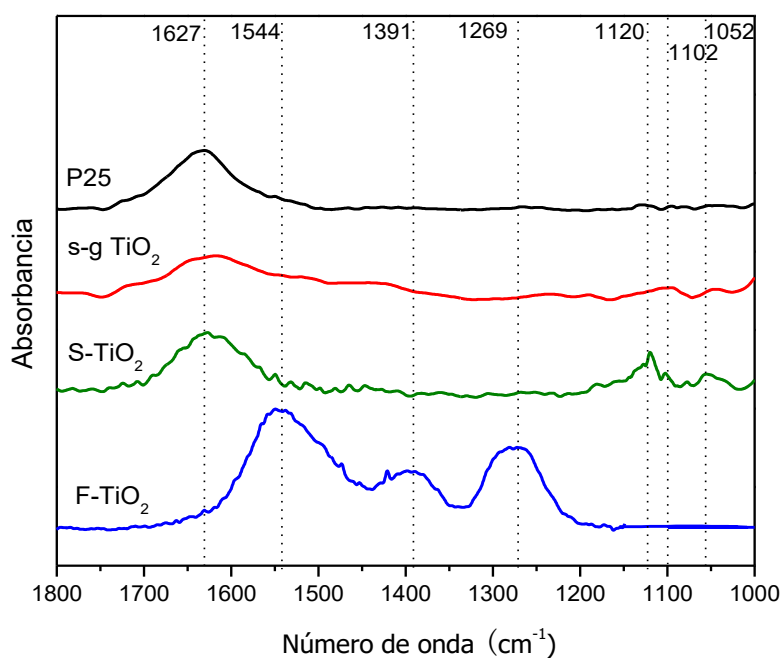


Figura 14. Espectros FTIR de los fotocatalizadores analizados en la región entre 1800 y 1000 cm^{-1} .

Fluorescencia de rayos X

El análisis de Fluorescencia de rayos X reveló la presencia de una cantidad remanente de $0,66\%$ de S en el material S-TiO₂.

Los resultados obtenidos se encuentran de acuerdo con estudios previos donde se ha encontrado que los grupos sulfato permanecen anclados a la superficie del TiO_2 y solo se eliminan a temperaturas superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$ [42]; por lo tanto, la temperatura de calcinación a la que fue sometido el S- TiO_2 ($650\text{ }^\circ\text{C}$) no es suficiente para eliminar totalmente los grupos sulfato. En el fotocatalizador modificado por fluorización no se detectó la presencia de F^- o Na por la técnica de fluorescencia de rayos X.

Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS).

Los resultados de los análisis por XPS se incluyen en la Tabla 4 y la Figura 15. Se observó la señal asignada a especies $\text{Ti } 2p$ en una energía de enlace de $458,4 \pm 0,1\text{ eV}$ para todas las muestras (Figura 15 A), esta señal es característica de los iones Ti^{4+} en la red cristalina del TiO_2 como componente principal.

La energía de enlace en la región $\text{O } 1s$ ubicada en $529,7 \pm 0,1\text{ eV}$ en todos los fotocatalizadores (Figura 15 B), se asigna a átomos de oxígeno superficial (O^{2-}) en la red cristalina del TiO_2 . Los picos del $\text{O } 1s$ son asimétricos, con un pequeño hombro ubicado a energías de enlace superiores ($531,3\text{ eV}$), el cual se asigna a los grupos OH superficiales. La intensidad de este hombro es menor para la muestra de dióxido de titanio Sol-gel y aumenta con las modificaciones realizadas por sulfatación y fluorización lo que indica que el fotocatalizador F- TiO_2 tiene mayor hidroxilación superficial. Esto es contradictorio con los resultados de FTIR, donde el fotocatalizador con mayor hidroxilación fue S- TiO_2 , esta diferencia podría explicarse porque durante la síntesis de F- TiO_2 a $\text{pH } 3,0$ ocurre una reacción de sustitución de hidroxilo superficiales Ti-OH_2 y Ti-OH (grupo titanol) por el flúor formando Ti-F [37], reduciendo así la intensidad de la banda IR característica del centro de hidratación. Estos resultados son consistentes con los informados por Vohra y colaboradores [80].

Como se puede observar en la Tabla 4, la relación atómica O/Ti estimada para las muestras analizadas, es menor que el valor estequiométrico $\text{O/Ti}=2$; comprobando la presencia de ciertas vacantes de oxígeno en la superficie de este óxido. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado en estudios previos, donde se indica que el pre-tratamiento del TiO_2 con ácido sulfúrico y la posterior calcinación a alta temperatura ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) da como resultado una superficie rica en vacantes de oxígeno [81,82].

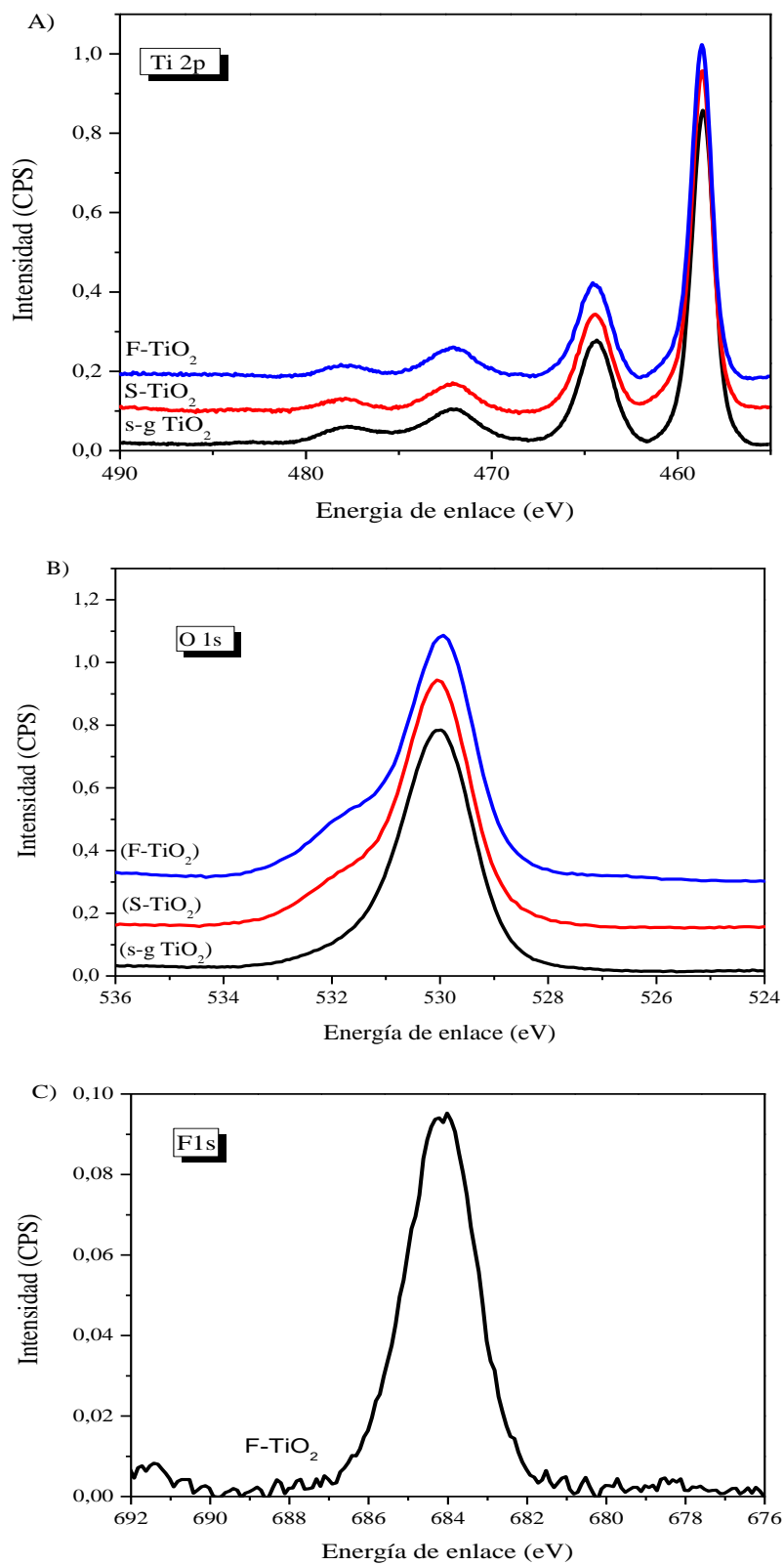


Figura 15. Espectros XPS para los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, A): región Ti 2p, B): región O 1s y C): región F 1s.

A través de los análisis por XPS (Figura 15 C), también fue posible corroborar la presencia de especies de F en la superficie de TiO₂ en la muestra de fluorizada, observándose una señal principal localizada a una energía de enlace de 684 eV, este pico se atribuye al flúor en superficie ($\equiv\text{Ti-F}$) formada por la reacción de intercambio de ligando entre F⁻ y OH⁻ en la superficie de TiO₂ [38,35,83]. Por XPS se determinó un contenido atómico de flúor de 1,83% en el fotocatalizador fluorizado.

Granulometría:

Las mediciones realizadas permitieron establecer que el material con menor tamaño de grano es TiO₂ comercial P25, los materiales obtenidos en el laboratorio presentan un mayor tamaño (Tabla 4).

4.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES

Evaluación de Floculantes

Se evaluaron 8 floculantes de los cuales 7 son comerciales y uno sintetizado en el laboratorio, los detalles y nomenclatura de estos materiales se muestra en la Tabla 5, después de aplicar la prueba de coagulación se pudo evidenciar por inspección visual que los materiales que presentaron mejor clarificación de las aguas residuales fueron FA-920, FL40N y FL31N, el comportamiento fue el mismo para las muestras de las tres empresas (Figura 16).

Tabla 5. Floculantes evaluados.

No Tubo	Floculante evaluado
1	Muestra de agua residual sin floculante
2	Floculante FA-920
3	Floculante FL31N
4	Floculante FL40N
5	Floculante sintetizado en laboratorio
6	Floculante F04190
7	Floculante sumicol
8	Floculante FL23N
9	Floculante FL22N

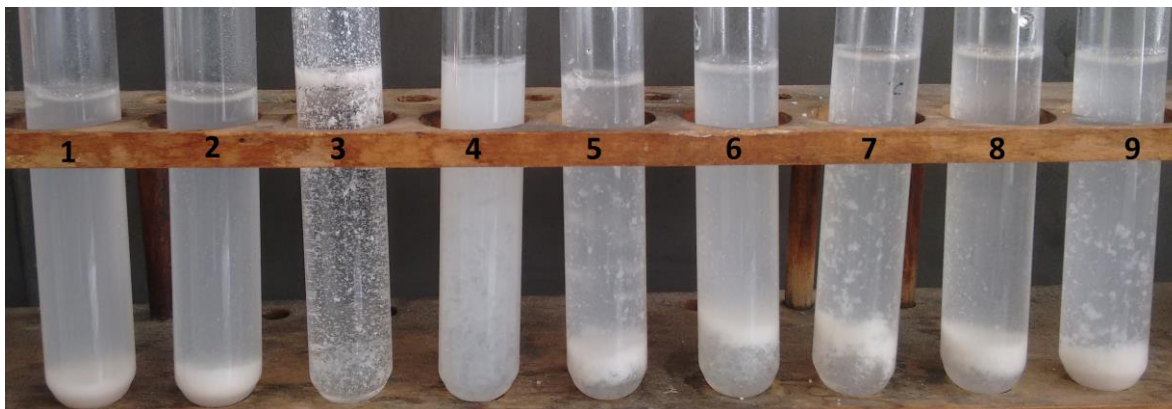


Figura 16. Fotografía de la evaluación de floculantes.

La efectividad de los tres mejores floculantes fue medida mediante la turbiedad que presentó el agua después del tratamiento, los resultados se reportan en la tabla 6, donde FL31N se observa que presentó el valor más bajo con 95 NTU. Estos análisis se realizaron en el laboratorio de extensión de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería y los resultados se reportaron como el ejemplo que aparece en el Anexo 5.

Tabla 6. Turbiedad de los mejores tratamientos de floculación

Muestra	Turbiedad(NTU)
Agua residual	2100
Tratada con FA 920	200
Tratada con FL31N	95
Tratada con FL40N	1500

Para determinar la concentración óptima de floculante se aplicó prueba de jarras usando el material denominado FL31N a pH constante y variando la cantidad de floculante aplicado a las muestras a tratar, en la Figura 17 se observa que la concentración óptima de floculante fue 18 ppm para lograr la mayor reducción de la turbiedad correspondiente a 39 NTU, para

concentraciones mayores se reporta una turbiedad cercana a la mínima obtenida. Por lo anterior y desde el punto de vista económico la concentración con la cual se trabajaron todas las pruebas fue 18ppm.

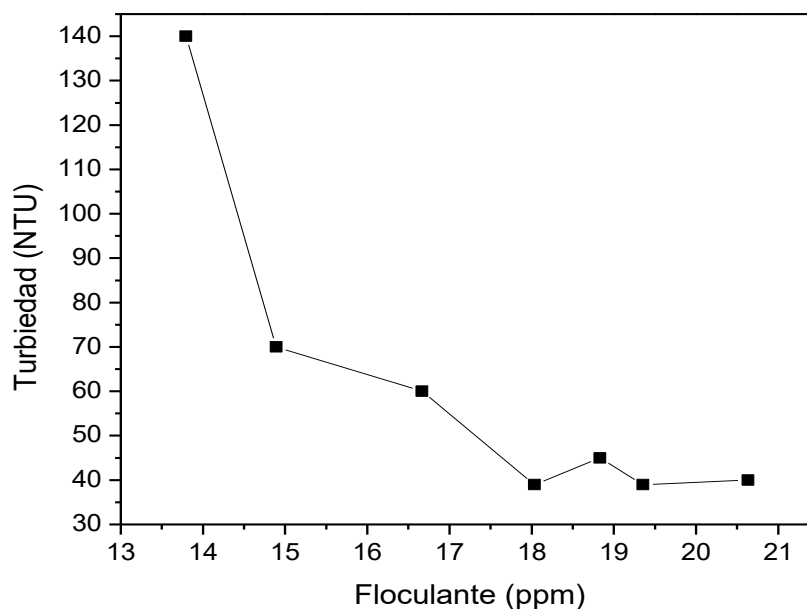


Figura 17. Evaluación de la concentración óptima del flocculante comercial FL31N.

Se evaluó la capacidad flocculante de los materiales en las tres muestras problema, se seleccionó el flocculante menos efectivo FL40N y el más efectivo FL31N, se aplicaron en concentración de 18ppm donde se realizó seguimiento a los parámetros relacionados en la Tabla 7, se evidenció que el material comercial denominado FL31N presentó los mejores resultados en porcentaje de remoción de sólidos suspendidos, sólidos sedimentables, dureza y sulfatos en el tratamiento de aguas residuales derivadas de la producción industrial de lácteos.

Tabla 7. Porcentaje de reducción de los parámetros medidos en la floculación usando los materiales FL40N y FL31N en las tres muestras problema en estudio

Parámetro	Porcentaje de remoción (%)					
	Empresa # 1		Empresa # 2		Empresa # 3	
	FL 40N	FL 31N	FL 40N	FL 31N	FL 40N	FL 31N
Sólidos sedimentables	21	95	18,3	91,7	19,4	92,3
Sólidos suspendidos totales	2,2	29,9	2,5	31,4	2,9	46,3
Dureza Cálcica	1,3	20,1	2,0	40,1	2,3	36,6
Dureza Total	0,5	15,1	0,9	48,3	1,1	23,3
Sulfatos	1,1	64,9	1,4	53,9	1,9	18,7

El pH al que se realizaron los ensayos fue el natural de cada muestras así; empresa#1 pH=4,53; empresa #2 pH=4,09 y empresa #3 pH=5,72, por ficha técnica del producto y confirmado con los análisis potencial zeta y FTIR se sabe que el material FL31N es un polímero de alta carga catiónica, se confirma que actúa mejor a pH ácido, el flóculo formado tiene buena consistencia y alta velocidad de sedimentación comparado con el flóculo obtenido con los demás materiales, estas características facilitan su posterior separación del líquido. Las muestras tratadas por floculación con FL31N fueron analizadas por potencial zeta donde se indica que el agua tratada tiene un valor promedio de -1,53, esto indica que hubo una muy buena desestabilización de las partículas en al agua lo que permitió retirarlas. Las muestras tratadas con FL40 N presentaron un potencial zeta promedio de -12,57 lo que indica mayor presencia de partículas en el agua tratada y una menor eficiencia del tratamiento con este material.

FL40 N es un floculantes de carga aniónica que no actúa de forma eficiente con la muestra debido a sus características, a diferencia de FL31 N que es muy eficiente, esto se explica debido a la naturaleza del agua residual de la industria procesadora de lácteos, ya que en ella se encuentran cargas electronegativas correspondientes a ácidos grasos, aminoácidos e iones sulfato y carbonato, los cuales entran en contacto con la solución floculante de carga catiónica y se inicia una serie de reacciones hidrolíticas que adhieren iones a la superficie de las

partículas presentes en la suspensión, las cuales tienen así oportunidad de unirse por colisiones sucesivas hasta formar flóculos que crecen en los 30 minutos del tratamiento.

En la tabla 8 se reportan los resultados después del tratamiento de floculación en cuanto a DQO, DBO₅, Turbiedad, *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias, se confirma la eficiencia de la floculación en la reducción de estos parámetros.

Tabla 8. Resultados promedio antes y después del tratamiento de floculación

	DQO (mg/L)	DBO₅ (mg/L)	Turbiedad (NTU)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Coliformes Totales (UFC/100mL)	Otras Enterobacterias (UFC/100mL)
Agua residual	25750	1785,7	2100	1,0 x10 ⁶	3,0 x10 ⁶	4,2 x10 ⁷
Agua residual tratada por Floculación	16800	1428,6	90	100	1,7 x10 ⁵	5,7 x10 ⁵

Efecto de la luz UV en el tratamiento de las aguas residuales (Fotólisis)

En la presente investigación se estudió el efecto de la intensidad de luz UV sobre la eliminación bacteriana de *E. coli*, coliformes totales y otras especies de enterobacterias, y la reducción de DBO₅ y DQO en muestras de aguas residuales de la industria procesadora de lácteos; para ello se evaluaron tres intensidades: 30, 60 y 120 W/m² en la reacción de fotólisis llevada a cabo sin la presencia de un fotocatalizador.

Durante las pruebas de fotólisis se detectó un aumento de la temperatura dentro del sistema de reacción al aumentar la intensidad de la luz, esto debido a la proximidad de la lámpara UV al reactor. La temperatura interna de la muestra de aguas residuales fue de 39, 48 y 56 °C medida para 30, 60 y 120 W/m² de intensidad de luz, respectivamente.

Los resultados obtenidos durante las reacciones de fotólisis se presentan en la Figura 18, como se puede observar las bacterias presentes en las aguas residuales en estudio son sensibles al efecto bactericida de la luz UV, el cual aumenta al aumentar la intensidad de la luz; resultados similares han sido reportados por Malato y colaboradores [10]. En general,

se encontró que después de 5 horas de iluminación se alcanza una eliminación del 95% de *E. coli* con intensidad de 30 W/m² y una eliminación del 99,9% a 120 W/m². Se evidenció también que las especies de coliformes totales y otras enterobacterias presentan más resistencia al efecto antibacteriano de la luz UV; lo que puede atribuirse a la mayor concentración de estas especies en la muestra de agua residual inicial en comparación con *E. coli*. La mayor eliminación bacteriana conseguida a 120 W/m², se atribuye al efecto sinérgico entre la luz UV y el aumento de la temperatura. Es importante resaltar que esta eliminación bacteriana por efecto de la luz es debido a la absorción de radiación UV-B y UV-A por parte de los cromóforos intracelulares [10], esta absorción contribuye a la generación de ERO, las cuales generan daños en el ADN letales para la célula [27]. Además se generan reacciones de oxidación de proteínas y daños en la membrana celular.

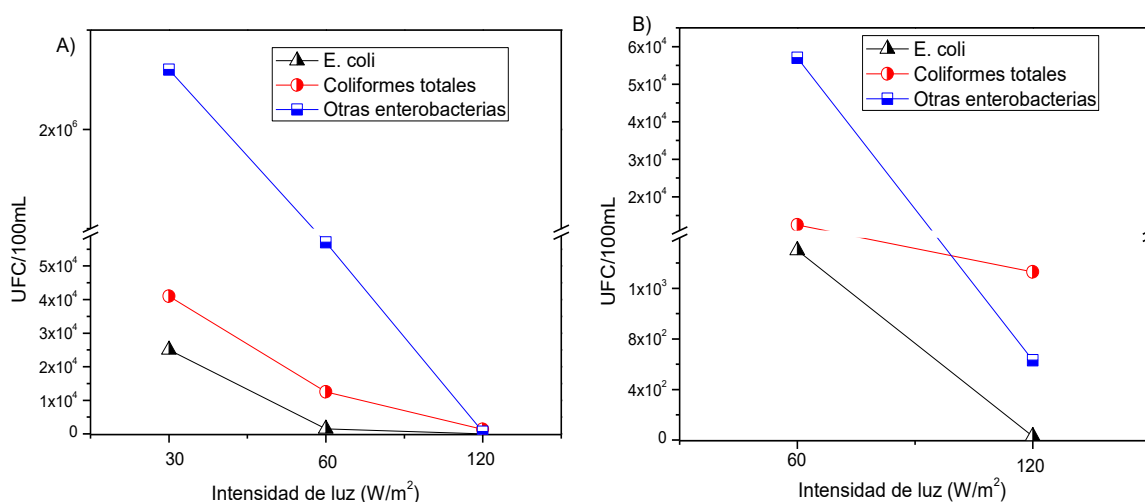


Figura 18. Cantidad de microorganismos (UFC/100mL) después de la fotólisis usando diferentes intensidades de luz y un tiempo total de reacción de 5,0 horas. A) Intensidad de luz de 30, 60 y 120 W/m². B) Intensidad de luz de 60 y 120 W/m².

La Figura 19 muestra la reducción de la DBO₅ en 5,0 horas de reacción, debido al aumento de la intensidad de luz, obteniéndose una reducción del 39 y 72% para las intensidades de luz de 30 y 120 W/m². La demanda bioquímica de oxígeno representa el consumo de O₂ utilizado por los microorganismos en la degradación de la materia orgánica; los datos obtenidos para DBO₅ están de acuerdo con los resultados observados a través del análisis

microbiológico; así, cuando la concentración de bacterias se reduce, la DBO₅ también disminuye.

Por otro lado, la Demanda Química de Oxígeno es un parámetro útil en la determinación del grado de contaminación en una muestra líquida que también conduce a calcular la cantidad de contaminantes orgánicos susceptible a oxidarse. Como se puede observar en la Figura 19, la DQO disminuye después de la fotólisis, lo que indica que los contaminantes orgánicos presentes en las muestras de aguas residuales son también susceptibles a la luz UV. La reducción más alta de DQO se observó a 30 W/m² con reducción del 11,9% después de 5 horas de iluminación, mientras que a 120 W/m² no se presenta reducción de la DQO de la muestra.

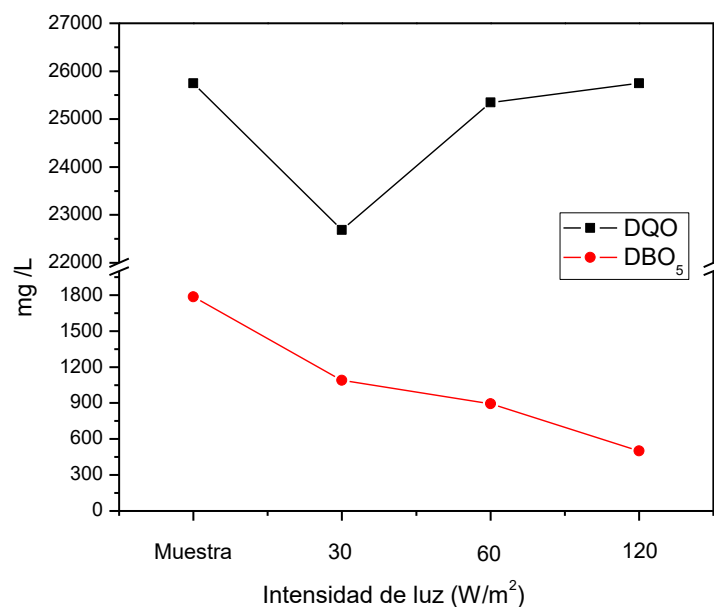


Figura 19. DQO y DBO₅ (mg/L) después de la fotólisis usando diferentes intensidades de luz y un tiempo total de reacción de 5,0 horas.

Los resultados obtenidos resultan prometedores en cuanto a la eliminación de enteropatógenos presentes en aguas residuales derivadas de la producción industrial de lácteos, donde la aplicación de luz directa permite reducir significativamente la carga microbiana aun usando intensidades de luz bajas, similares a la intensidad promedio de la luz

solar en la ciudad de Tunja aproximadamente, 30W/m^2 según lo reportado por Guarín en 2015 [69].

Evaluación de la actividad fotocatalítica

Teniendo en cuenta que la fotólisis no permite alcanzar una eliminación total de microorganismos y contaminantes orgánicos en las muestras de agua residual sometidas a tratamiento y que se requieren tiempos prolongados de iluminación, en esta etapa se procedió a aplicar el tratamiento de los efluentes provenientes de la industria procesadora de lácteos, en presencia de un fotocatalizador; para ello se evaluaron los materiales sintetizados bajo una intensidad de luz de 30 W/m^2 . En esta etapa de la investigación se evaluaron los materiales fotocatalíticos sintetizados en el laboratorio según los procedimientos descritos en la sección 2.1. Se realizó seguimiento de las reacciones en 2,5 y 5,0 horas de reacción, evaluando la presencia de las especies microbianas *E. coli*, coliformes totales y otras enterobacterias y los parámetros fisicoquímicos DBO_5 , DQO antes y después de cada tratamiento.

Los resultados de eliminación microbiana se presentan en la Figura 20, donde se comparan los resultados obtenidos en las 2,5 primeras horas y en 5 h de tratamiento de las aguas residuales de la empresa 1. Como se puede observar, al aumentar el tiempo de tratamiento fotocatalítico, aumenta también la eliminación de los microorganismos. En general, se encontró que el fotocatalizador más efectivo fue TiO_2 comercial P25 Evonik siendo la especie más susceptible la *E. coli* con una eliminación del 99,99%, seguido de coliformes totales con eliminación del 99,79% y la especie más resistente al tratamiento son otras enterobacterias con eliminación del 99,99% con el fotocatalizados S- TiO_2 pero con una diferencia inferior al 0,1% con P25.

Es importante notar que la presencia de un fotocatalizador es necesaria para aumentar la velocidad de eliminación bacteriana comparada con la reacción blanco (fotólisis) como se observa en las Figuras 20, esto es debido a que se aumenta la cantidad de especies reactivas de oxígeno (ERO) que actúan sobre la pared celular en reacciones de oxidación de aminoácidos, proteínas y ácidos grasos poliinsaturados de los lípidos, así como la interacción con el ADN que causa daño mortal a la célula bacteriana [84].

Es notable que durante las primeras horas de reacción se evidencia una eliminación bacteriana muy baja comparada con las 5,0 horas al final de la reacción como se observa en la figura 20 A y B de la empresa 1, esto se debe a que los organismos aerobios inactivan las ERO por acción de las enzimas catalasa, peroxidasa y superóxido dismutasa como mecanismo de defensa contra el estrés oxidativo [10].

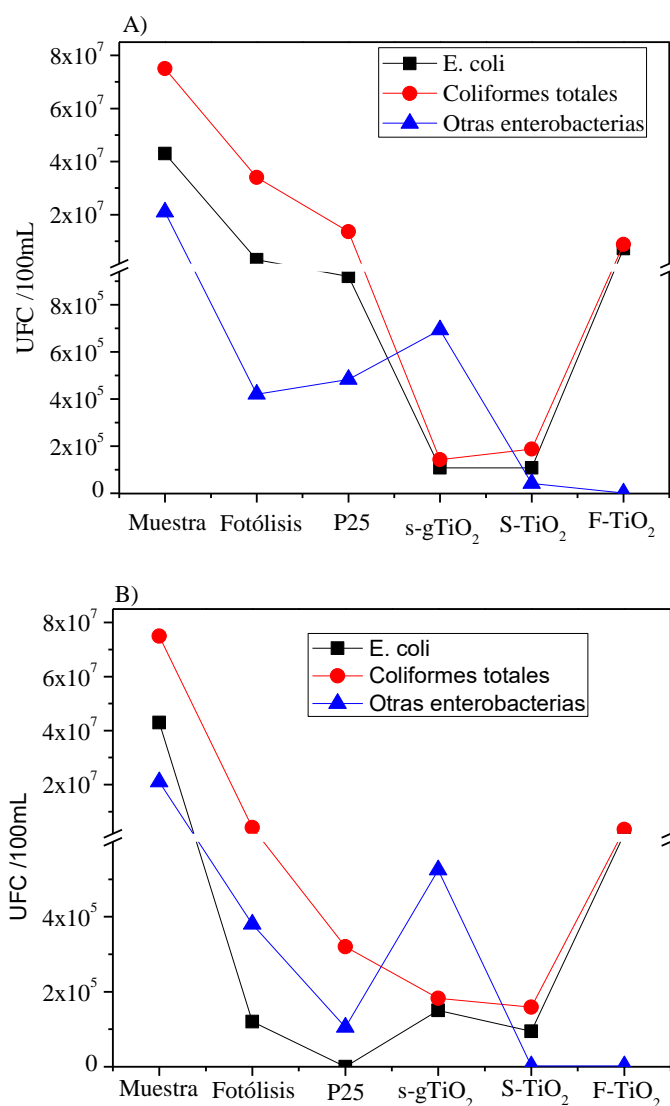


Figura 20. Cantidad de bacterias en UFC/100mL en la empresa 1 para la muestra inicial, fotólisis y los fotocatalizadores en estudio A) 2,5 horas de reacción y B) 5 horas de reacción.

La Figura 20 incluye los resultados obtenidos para el tratamiento de los efluentes de la empresa 1, sin embargo, es de resaltar que el comportamiento observado en cuanto a niveles de eliminación microbiana es diferente en cada empresa, esto debido a que la carga microbiana de cada una de las industrias analizadas es diferente, todo ello en función del tipo de productos y el volumen de producción. Sin embargo, la tendencia observada es la misma, siendo el fotocatalizador P25 el más efectivo en la eliminación microbiana de las muestras presentes en las aguas residuales tratadas. En aras de la brevedad en la Figura 21 se incluye un promedio de los resultados obtenidos en las tres empresas analizadas. Los resultados tuvieron un porcentaje de eliminación del 98,32% de *E. coli*, 99,84% de coliformes totales y 96,05% de otras enterobacterias.

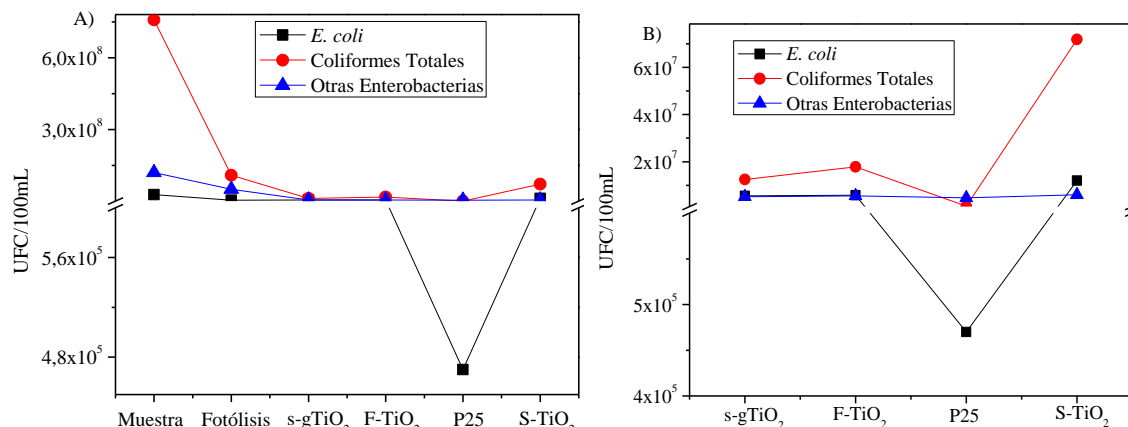


Figura 21. UFC/100mL promedio de las tres empresas a las 5 horas de reacción: A) muestra inicial, fotólisis y los fotocatalizadores estudiados. B) resultados de los 4 sistemas fotocatalíticos.

Teniendo en cuenta que los cuatro sistemas fotocatalíticos presentaron características fisicoquímicas similares (como se describió en la sección 3,1), se esperaba una eficacia similar en la eliminación de bacterias, sin embargo, la eficacia de TiO₂ preparado en el laboratorio (s-g TiO₂) en la eliminación de *E. coli* y las otras bacterias fue menor que la obtenida utilizando el TiO₂ comercial (P25). Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta el tamaño de grano de estos materiales, así, el P25 presenta un tamaño menor que s-g de TiO₂ es decir, 178.3 y 416.2 μ , respectivamente. Por esta razón, durante las pruebas fotocatalíticas se observó que con el material preparado en laboratorio no se alcanzó una homogeneización completa catalizador-agua residual, lo que condujo a un tratamiento menos

eficaz con este fotocatalizador debido a que hay menor área de contacto comparado con P25 (Figura 22).

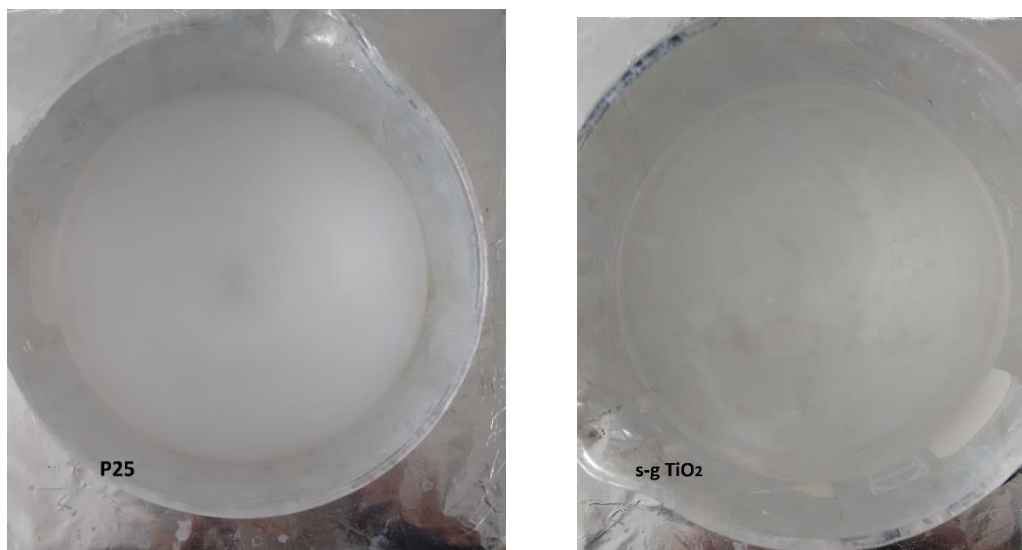


Figura 22. Imagen de la mezcla de fotocatalizador con las muestras de agua tratada

Con el fin de verificar la hipótesis anteriormente explicada, el fotocatalizador s-g TiO_2 se maceró en mortero de ágata a fin de disminuir su tamaño de grano, se probó el material así obtenido en el tratamiento de aguas residuales y se observó que la eliminación microbiológica se ve levemente favorecida, sin embargo sigue siendo menos eficiente el material preparado en el laboratorio que el P25 comercial.

Además de la eliminación microbiana, en las pruebas fotocatalíticas también se analizó la DBO_5 , donde se encontró que, como era de esperarse, según los resultados de los análisis microbiológicos, al usar P25 como fotocatalizador se logra la mayor disminución de la DBO_5 en las muestras de agua residual. El promedio de estos resultados para las empresas analizadas se presenta en la Figura 23.

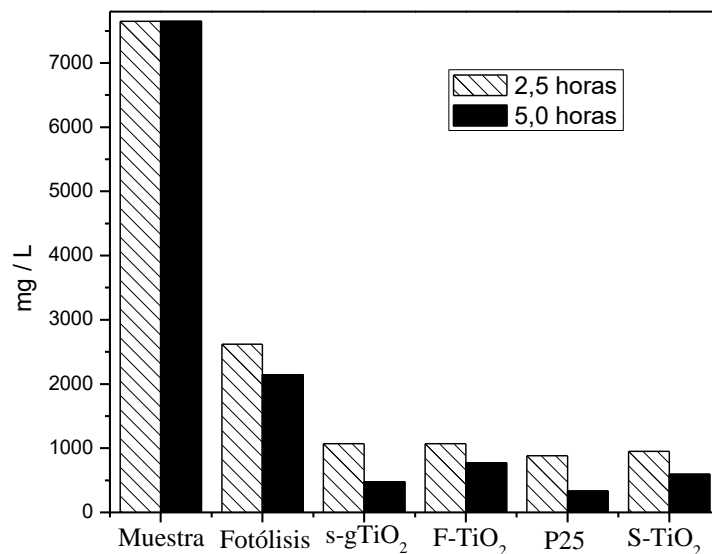


Figura 23. DBO₅ promedio de las tres empresas en estudio, muestra inicial, fotólisis y después de 2,5 y 5,0 horas de reacción con cada uno de los fotocatalizadores aplicados.

En cuanto a la DQO, se confirmó que el fotocatalizador más efectivo en la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales de industria de producción de lácteos es P25 con un porcentaje de reducción promedio de la DQO de 77,75%; de igual forma se observa en la Figura 24 que esta reducción se ve favorecida con el tiempo de reacción.

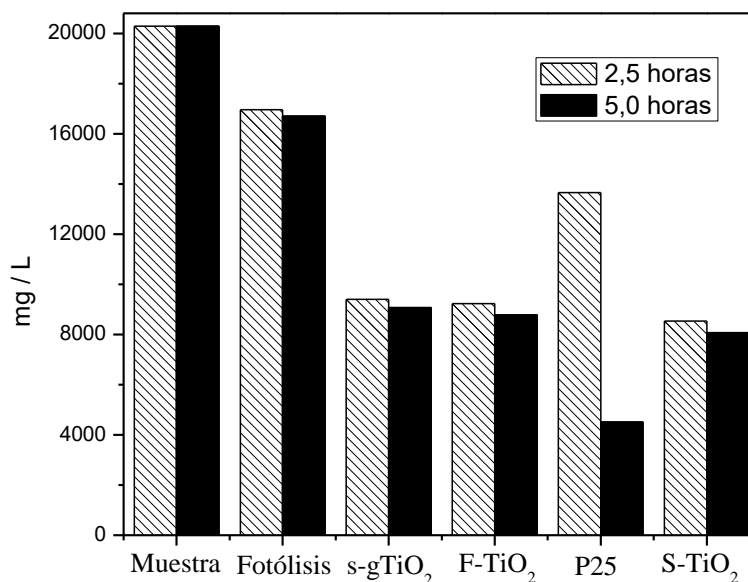


Figura 24. DQO promedio de las tres empresas en estudio, muestra inicial, fotólisis y después de 2,5 y 5,0 horas de reacción con cada uno de los fotocatalizadores aplicados.

Tanto los valores de DBO_5 como DQO disminuyen significativamente después del tratamiento fotocatalítico, corroborando que la fotocatálisis es una tecnología no selectiva, lo que significa que usando esta técnica pueden eliminarse contaminantes diferentes, además de las bacterias presentes en las muestras complejas de aguas residuales [10]. En ninguno de los ensayos fotocatalíticos realizados fue posible lograr la reducción total de los valores de DBO o DQO.

El cambio físico más evidente observado después del tratamiento fotocatalítico fue la reducción de la turbiedad en las muestras (Figura 25), por lo que el material fotocatalítico que presentó el mejor rendimiento fue TiO_2 comercial (P25) a nivel físico, químico y microbiológico.

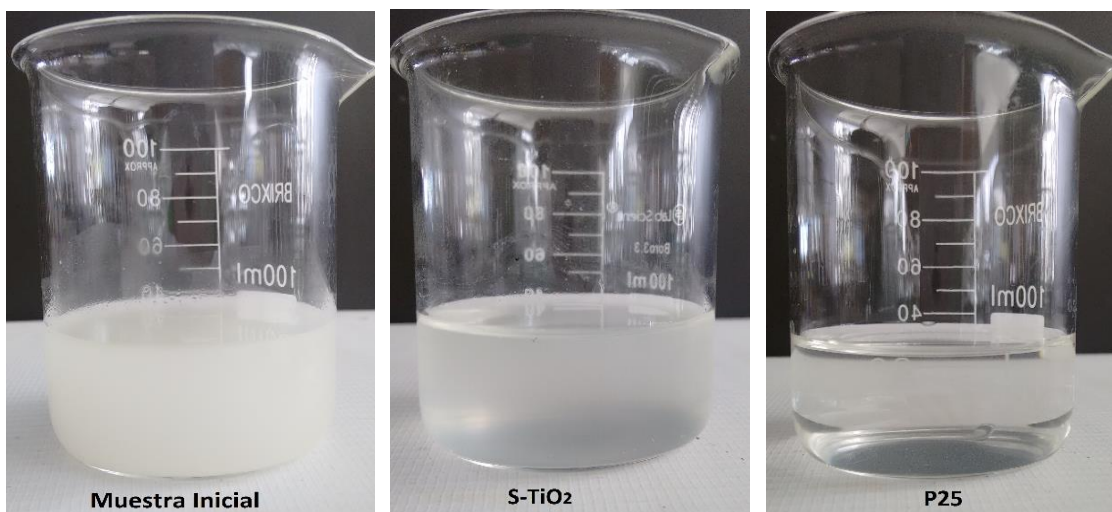


Figura 25. Imagen de la muestra de agua residual antes y después del tratamiento con S- TiO_2 y TiO_2 comercial (P25).

Por otra parte, el s-g TiO_2 se modificó por sulfatación y fluorización ya que diferentes autores han reportado de que estos tratamientos conducen al aumento de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio preparado en el laboratorio [35], esto debido principalmente a la mejora en las propiedades físico-químicas de este óxido; sin embargo, en el caso de esta investigación, se encontró que la eficiencia de s-g TiO_2 disminuye ligeramente después de la sulfatación ó fluorización, esto puede ser debido a una obstrucción de los sitios activos en la superficie del TiO_2 por los iones sulfato y fluoruro [22].

Se estudió el efecto de diferentes intensidades de luz (30, 60 y 120 W/m²) en la fotocatalisis con TiO₂ comercial P25 Evonik, por ser el material que presentó el mejor desempeño fotocatalítico, la eliminación total de *E. coli* se consiguió utilizando la intensidad de luz de 60 y 120 W/m², además se eliminó el 99,99% de los coliformes totales y otras enterobacterias después 5,0 horas de tratamiento fotocatalítico (Figura 26). Se evidenció también el mejoramiento comparado con las reacciones a las mismas intensidades de luz sin fotocatalizador reportadas en el efecto de la intensidad de luz, confirmando el efecto bactericida que tiene el dióxido de titanio.

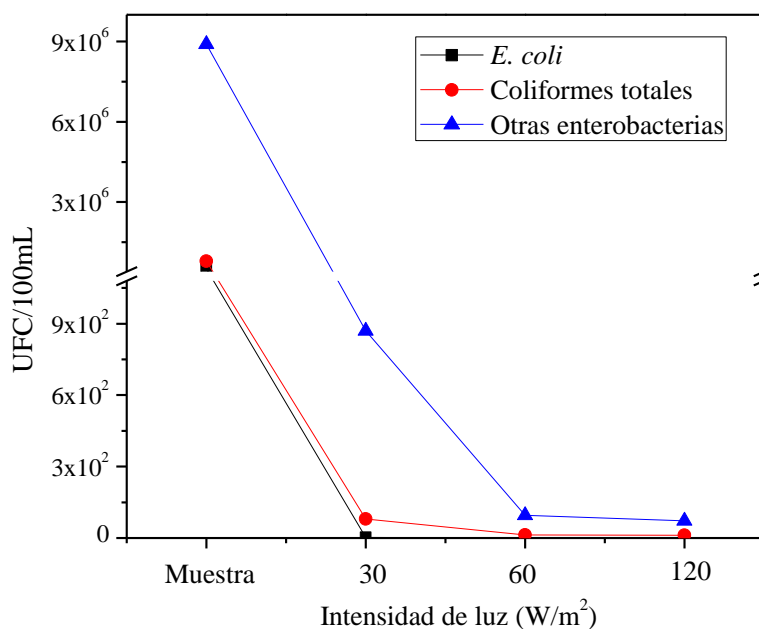


Figura 26. UFC/100mL de microorganismos después del tratamiento de las aguas residuales usando el fotocatalizador P25 y diferentes intensidades de luz, en un tiempo de reacción de 5,0 horas.

En la figura 27 se evidencia que la disminución de la DBO₅ es proporcional a la intensidad de luz, se logra una mayor eficiencia en este tratamiento del 46% y 12% respecto a la fotólisis con intensidades de 30 y 120 W/m² respectivamente, en la reducción de DBO₅.

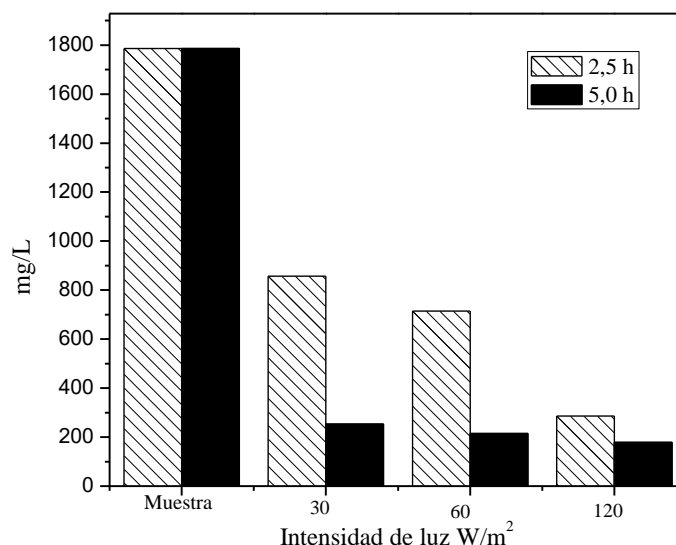


Figura 27. DBO₅ (mg/L) después del tratamiento con el fotocatalizador P25 a diferentes intensidades de luz a las 2,5 y 5,0 horas de reacción.

En el seguimiento de la DQO se observó un comportamiento diferente (Figura 28), por lo que después del tratamiento se evidenció que a menor intensidad 30 W/m² la disminución de DQO fue mayor (24,3%), mientras que con la mayor intensidad (120 W/m²) la disminución fue más baja (3,2%), en general, también se observó que la DQO aumenta con la intensidad de luz. Esto puede deberse a la formación de nuevos compuestos orgánicos intermediarios durante la reacción fotocatalítica, la producción de estos compuestos puede aumentar a mayor intensidad de luz, debido al aumento de la fotoactividad. Estos resultados están de acuerdo con diferentes reportes donde se ha indicado que la fotocatálisis puede conducir a la producción de compuestos intermediarios, muchos de estos autores han empleado procesos fotocatalíticos en la síntesis de química fina [85]. También puede contribuir a este fenómeno la presencia de compuestos provenientes de la ruptura de la pared celular bacteriana durante la reacción los cuales pueden aumentar la cantidad de sustancias susceptibles a la oxidación por medios químicos.

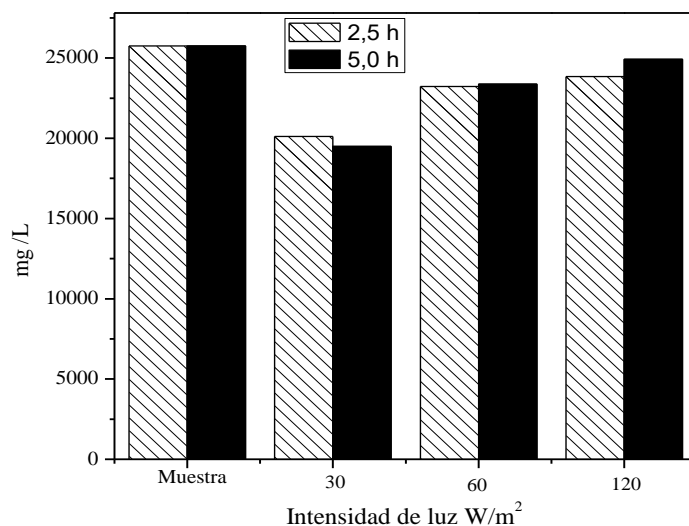


Figura 28. DQO₅ (mg/L) después del tratamiento con el fotocatalizador P25 a diferentes intensidades de luz a las 2,5 y 5,0 horas de reacción.

A fin de establecer la posible remoción de contaminantes durante el periodo de agitación en oscuridad, previo a la reacción fotocatalítica, se llevó a cabo un análisis fisicoquímico y microbiológico antes y después de la reacción en oscuridad con presencia del fotocatalizador TiO₂ comercial P25 donde se encontró que después de 2,5 horas de reacción no hay ninguna efecto en la población de bacterias (Figura 29).

En la figura 30 se evidencia que la DBO₅ no presenta cambios durante la adsorción, mientras que la DQO presentó una reducción del 0,11%, sin embargo esta disminución no es considerable comparada con los resultados obtenidos por fotocatalisis en el mismo tiempo de reacción. Por lo tanto, se puede decir que los fenómenos de adsorción no afectan significativamente la degradación fotocatalítica de la muestra de aguas residual proveniente de la industria procesadoras de lácteos.

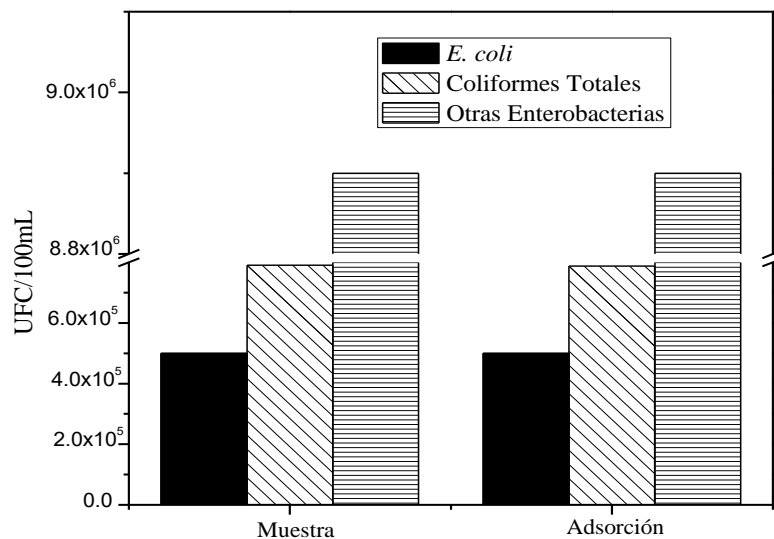


Figura 29. UFC/100mL de bacterias en la muestra inicial y después de la adsorción en oscuridad con el fotocatalizador P25 a 2,5 horas de reacción.

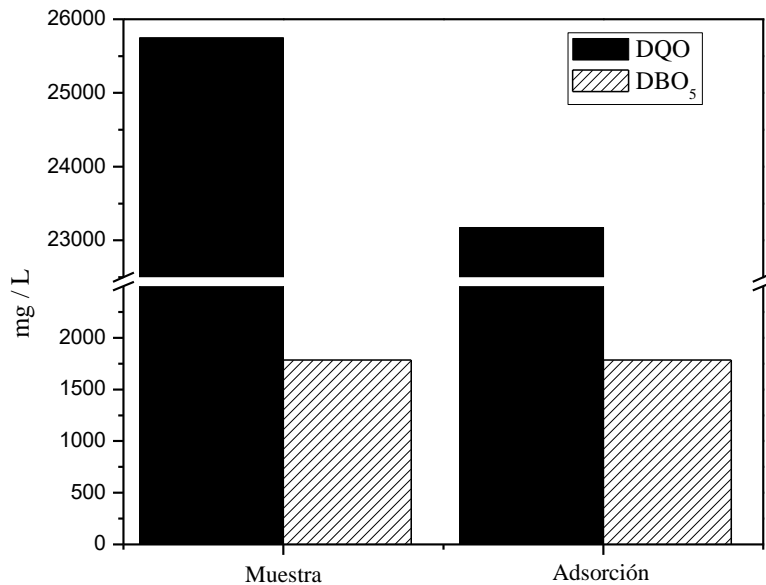


Figura 30. DQO y DBO₅ de la muestra inicial y después de la adsorción en oscuridad con el fotocatalizador P25 a 2,5 horas de reacción.

4.4 EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO COMBINADO FLOCULACION-FOTOCATÁLISIS

Para la evaluación del tratamiento combinado se usaron los materiales que presentaron el mejor desempeño en los resultados expuestos anteriormente, así se usó el floculante denominado FL31N, a concentración 18ppm y como fotocatalizador el TiO_2 comercial P25 Evonik, las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo con dos intensidades de luz, 30 W/m^2 por ser aproximadamente la intensidad de la luz solar en la ciudad de Tunja y a 120 W/m^2 por presentar los mejores resultados en la evaluación de intensidad de luz.

En cuanto a la inactivación microbiológica en el tratamiento combinado se evidencia una mayor eficiencia con respecto al tratamiento fotocatalítico. Para las muestras tomadas en la empresa 1 se obtuvo la eliminación total de *E. coli* con intensidad de 30 W/m^2 (Figura 31) lo cual no se consiguió aplicando únicamente el tratamiento de fotocátalisis con P25 a la misma intensidad en 5,0 horas de reacción. En la eliminación de coliformes totales y otras enterobacterias se consiguió un aumento del 5,49%. Estos resultados son mejores a los obtenidos en los ensayos previos, debido a que la floculación reduce también la carga microbiana en las muestras como se indicó en la Figura 32. También se evidenció que en las muestras de las empresas 1 y 3, las cuales presentan mayor contenido de grasa y sólidos suspendidos, se eliminan más bacterias por floculación esto puede ser debido a un atrapamiento de las células microbianas en el flóculo formado.

De igual forma la desactivación bacteriana se ve favorecida al aumentar la intensidad de la luz en este tratamiento, debido a las ERO como se explicó anteriormente. En general se observa que el grupo de bacterias presentes en la muestra tiene una sensibilidad al efecto nocivo de los radicales hidroxilo, en el orden de la menos resistente a la más resistente así; *E. coli* < Coliformes fecales < Otras enterobacterias.

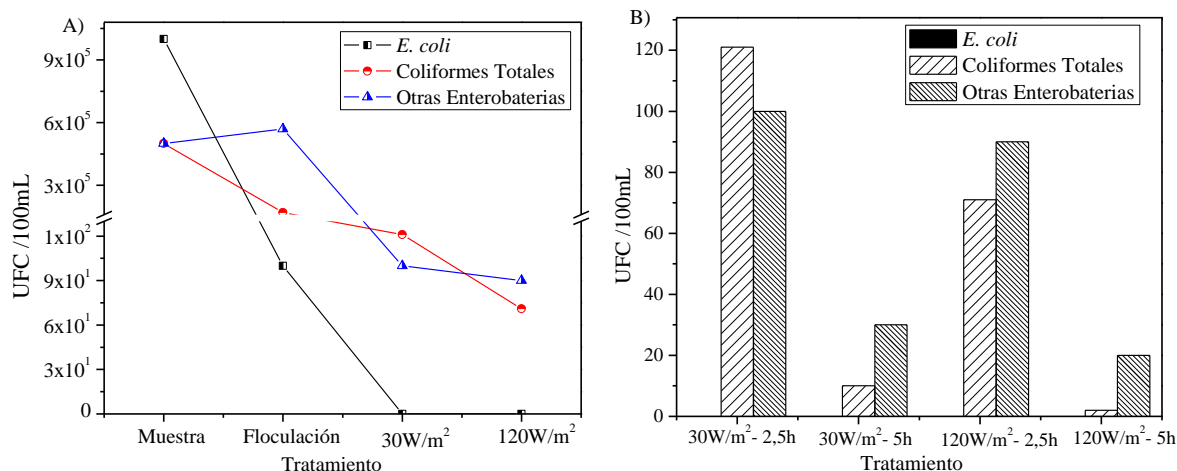


Figura 31. Cantidad de bacterias en UFC/100mL aplicando el método de tratamiento combinado floculación-fotocatálisis a las muestras de la empresa 1 A) 5 horas de reacción. B) Relación intensidad de la luz-tiempo de tratamiento.

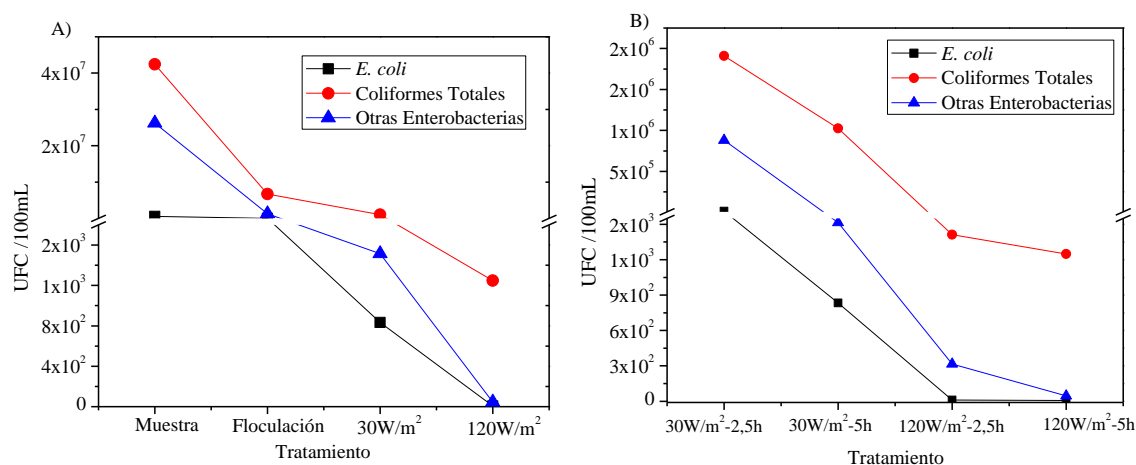


Figura 32. Promedio de la Cantidad de bacterias en UFC/100mL aplicando el método combinado a diferentes intensidades de luz de las 3 empresas en estudio. A) 5 horas de reacción. B) Relación intensidad de la luz-tiempo de tratamiento.

El porcentaje de remoción de DBO_5 mejoró en un 4,2 y 6% con intensidad de 30 y 120 W/m^2 , respectivamente en la empresa 1 al comparar estos resultados (Figura 33) con los obtenidos en la evaluación fotocatalítica (Figura 27). En el caso de las muestras de la empresa 2, hubo una reducción en un 13,19% de DBO_5 a 30 W/m^2 . En general la demanda bioquímica de

oxígeno se reduce al aumentar la intensidad de luz y los resultados son coherentes con la reducción de la carga bacteriana.

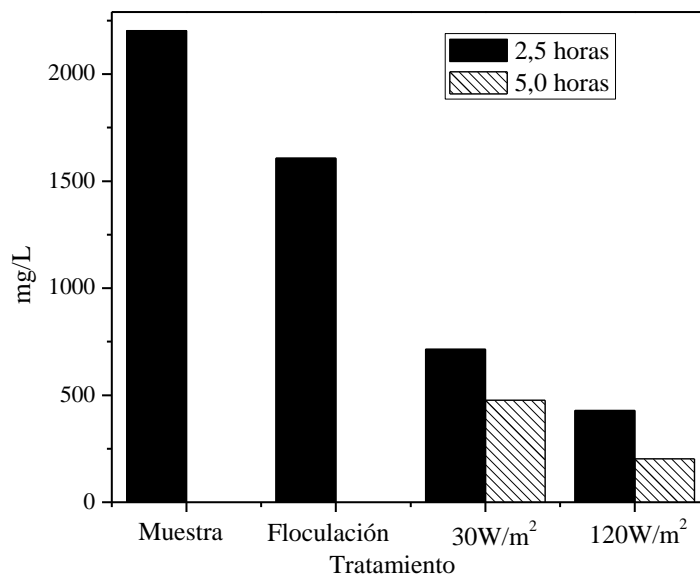


Figura 33. Promedio de DBO₅ (mg/L) usando el método Floculación-Fotocatálisis a intensidades de 30 y 120 W/m² en las tres empresas de interés.

Con el tratamiento combinado a 30 W/m² en 5 horas se logró un 41% más de reducción de la DQO comparado con el tratamiento fotocatalítico, mientras que a 120 W/m² se redujo este parámetro en un 18,7% más comparado con la fotocatalisis. Sin embargo la DQO aumenta con la intensidad de luz (Figura 34), igual a lo observado en la sección de evaluación fotocatalítica.

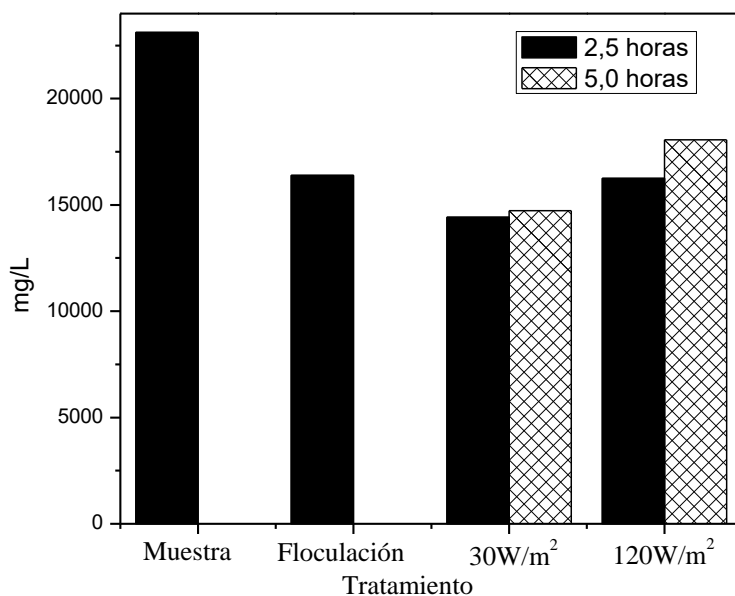


Figura 34. Promedio de DQO (mg/L) usando el método combinado Floculación-Fotocatálisis a intensidades de 30 y 120 W/m² en las tres empresas de interés.

El cambio de color visto después de 5,0 horas de reacción al aplicar los diferentes tratamientos se observa cualitativamente en la Figura 35, el agua tratada a una intensidad de 30 W/m² es incolora mientras que la tratada a 120 W/m² presentó una ligera tonalidad amarillenta, esto puede deberse a la mayor cantidad de compuestos orgánicos presentes en esa muestra.

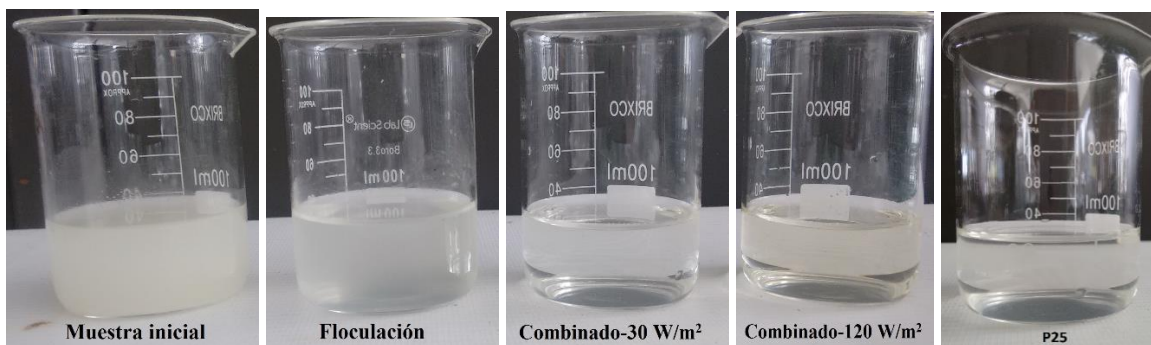


Figura 35. Fotografía de los cambios físicos observados después de los tratamientos.

El seguimiento de la turbiedad indica que este parámetro disminuyó en promedio un 54% después de la floculación, lo cual permitió mejorar el paso de la luz durante la fotocátalisis, en esta segunda etapa del tratamiento, a intensidad de 30 W/m^2 se tiene una reducción de la turbiedad del 71% y a 120 W/m^2 una reducción del 74% a las 2,5 horas, sin embargo a las 5,0 horas la turbiedad aumenta presentando una reducción de 58% como se puede observar en la Figura 36. El menor valor de 1,3 NTU se registró en la planta 1 a las 2,5 horas de reacción con intensidad de 30 W/m^2 . En general se observa en la Figura 36 que la turbiedad aumenta con el tiempo de tratamiento fotocatalítico y con la intensidad luz, este efecto es similar al observado en el parámetro de DQO debido a la presencia de nuevos compuestos orgánicos intermediarios generados en el proceso de degradación fotocatalíticas, que causan que los rayos de luz sean dispersados y absorbidos al pasar a través de la muestra.

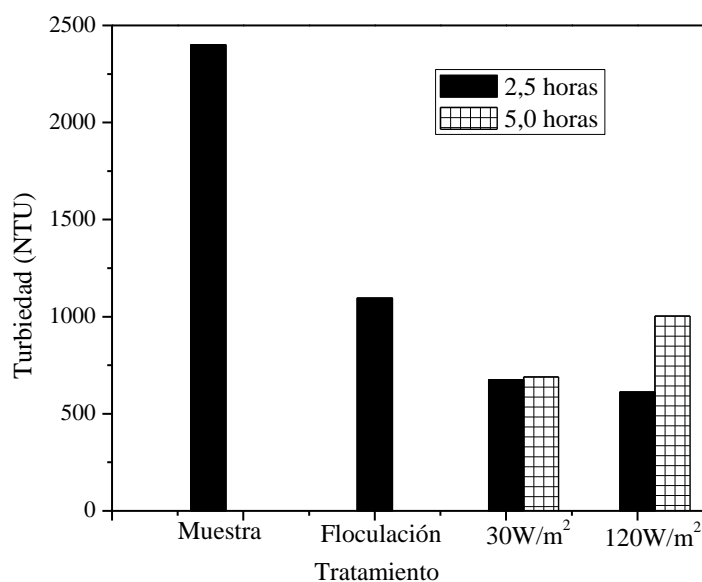


Figura 36. Turbiedad promedio en NTU en la muestra inicial y después del método combinado a diferentes intensidades de luz.

Efecto de la concentración del catalizador

Al aumentar la masa del catalizador al doble (2 g/L) se observó que los parámetros de seguimiento no se ven favorecidos como se observa en la Tabla 9. En la literatura [86] se reporta concentraciones de TiO_2 entre $0,1$ y $5,0 \text{ g/L}$ tanto para la degradación de compuestos orgánicos como para la inactivación bacteriana, para las muestras tratadas en esta

investigación la concentración de 1g/L de catalizador favorece la degradación de los contaminantes. Al incrementar la concentración del fotocatalizador a 2g/L en el medio de reacción se presentó menos efectividad en la disminución de los parámetros de DBO₅, DQO, turbiedad e inactivación del grupo de bacterias en estudio; esto se explica debido a que las partículas de fotocatalizador afectan la penetración de la luz creando lo que Rincón y colaboradores han denominado efecto sombra [30].

Tabla 9. Evaluación de la masa del fotocatalizador a intensidades de luz de 30 y 120W/m²

Tratamiento	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Coliformes Totales (UFC/100mL)	Otras Enterobacterias (UFC/100mL)
Muestra	23800	1706	2500	6,2 x10 ⁵	8,4 x10 ⁷	2,4 x10 ⁷
30W/m ² -1g/L	16475	170,6	23,81	0	4,2 x10 ²	24
30W/m ² -2g/L	18000	350,8	19	1 x10 ³	1,4 x10 ³	7,8 x10 ²
120W/m ² -1g/L	18023	120,3	17,86	0	84	2,7 x10 ³
120W/m ² -2g/L	21300	68,24	26	1	1,8 x10 ²	1,14 x10 ³

Evaluación del tiempo de tratamiento Fotocatalítico

Se evaluó el tratamiento floculación-fotocatálisis hasta un tiempo máximo de 10 horas de reacción fotocatalítica con intensidad de 120 W/m². Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 10, se observa que la inactivación del grupo de bacterias presentes en las aguas residuales de la industria de lácteos es proporcional al tiempo de exposición del tratamiento fotocatalítico, como lo han confirmado estudios preliminares [30], es de resaltar que por la complejidad de la muestra comparada con suspensiones puras, el tiempo necesario para la eliminación bacteriana y la degradación de compuestos orgánicos aumenta de forma exponencial, esto debido a que la concentración inicial de contaminantes tanto orgánicos como microbiológicos es alta y la competencia por los radicales hidroxilo es mayor.

Tabla 10. Evaluación de la reacción llevada a cabo con intensidad de luz de 120 W/m² y 10 horas de tratamiento

Tiempo (h)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Coliformes Totales (UFC/100mL)	Otras Enterobacterias (UFC/100mL)
0,0	23800	1706	2500	6 x10 ⁶	9,6 x10 ⁷	3,2 x10 ⁷
2,5	15736	1250	5	0	1,8 x10 ³	8,6 x10 ³
5,0	18023	530	17,85	0	90	1,9 x10 ³
10,0	23000	250	55	0	2	106

Como se observa en la Tabla 10, la DQO aumenta con el tiempo de tratamiento fotocatalítico, como se evidenció a lo largo de todos los ensayos realizados en la presente investigación, esto indica que a las 10 horas de tratamiento aumenta la cantidad de compuestos químico susceptibles a la oxidación. Por lo anterior y con el fin de determinar si los productos intermediarios formados durante el proceso fotocatalítico han sido degradados hasta su mineralización completa se realizaron los análisis de Carbono Orgánico Total (COT), estos análisis se realizaron en el laboratorio de pruebas y ensayos de la Facultad de Ingeniería de la Pontificia Universidad Javeriana, los resultados obtenidos se reportan como el ejemplo del Anexo 6.

Los resultados de COT indican, en efecto un incremento en las especies orgánicas con el tiempo de tratamiento floculación-fotocatálisis con P25. Así, una muestra de agua residual sin tratar contiene 11115 mgCOT/L, después de 5 horas de tratamiento con una intensidad de 120 W/m² el COT aumenta a 12529mg/L y a las 10 horas a 12340 mg/L, mientras que a las 5 horas de reacción con intensidad de 30 W/m² se obtuvo una reducción del 15,16% del COT (9430mg/L), este fenómeno puede deberse a que los daños irreparables causados en las células bacterianas con la mayor intensidad de luz generan intermediarios metabólicos que aumentan con la ruptura de la pared celular, lo que conduce a una disminución de la tasa de inactivación bacteriana (de las 5 a las 10 horas), en este punto la competencia por los radicales hidroxilo aumenta entre el material orgánico remanente de las células inactivas, células viables y contaminantes orgánicos propios de la muestra. Los resultados obtenidos permiten corroborar, que en efecto, el aumento en los valores de las condiciones experimentales del

tratamiento fotocatalítico llevan a aumentar la efectividad del rompimiento de los compuestos orgánicos, sin embargo, no se lleva a estos a su mineralización total, sino que se da la formación de nuevas especies de compuestos orgánicos, los cuales son más resistentes al tratamiento. Por lo anterior se recomienda llevar a cabo el tratamiento fotocatalítico de las aguas residuales provenientes de las empresas de producción de lácteos a bajas intensidades de luz.

Evaluación de los parámetros exigidos en la resolución 0631 de 2015

En las tres empresas analizadas en la presente investigación se evaluaron los parámetros exigidos en la resolución 0631 de 2015 artículo 12 para el vertimiento de aguas residuales provenientes de la industria procesadora de lácteos, después del tratamiento combinado se evidenció reducción del 85% de los parámetros, los únicos que incumplen el límite de la normatividad son DQO y pH como se reportó en la tabla 11.

Conociendo los grandes volúmenes de agua que vierten las industrias procesadoras de lácteos se plantea la reutilización potencial de la aguas tratadas por el método combinado en la irrigación de cultivos para obtención de biocombustible, cultivos forestales de maderas, fibras y otros no comestibles, cultivos de pastos y forraje para consumo animal, ya que se logró la eliminación total de *E. coli*. Otros usos potenciales en la industria son la descarga de aparatos sanitarios, limpieza mecánica de vías, riego de vías para el control de material particulado

En muestras reales de alta complejidad como las analizadas y debido al contenido elevado nutricional de las mismas, el tiempo de tratamiento requerido para la desactivación de las bacterias aumenta, esta inhibición podría explicarse desde la cantidad de nutrientes que el mismo medio proporciona a las bacterias para su desarrollo, de igual forma Rincón y colaboradores [30] explican que la inhibición se debe a la combinación de varios factores: competencia entre compuestos orgánicos y bacterias por los radicales hidroxilo, adsorción de la luz por los componentes del medio, inactivación del fotocatalizador y secuestro de radicales.

Tabla 11. Promedio de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de las empresas en estudio, en la muestra inicial, floculación y después 5 horas de tratamiento con intensidad de 30 y 120 W/m².

PARAMETRO	Unidades	Resolución 0631/2015	Muestra inicial	Floculación	Combinado a 30W/m ²	Combinado a 120W/m ²
DQO	mg /L	450,0	23111	16391	14720	18064
Nitrógeno total	mg/L	Análisis	533	330	197	273
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	Análisis	0,11	0,09	0,13	0,10
Grasas y Aceites	mg/L	20,0	152	51	10	10
pH	Und. pH	6,0 a 9,0	4,900	4,844	5,20	5,12
Acidez	mg CaCO ₃ /L	Análisis	35	35	35	35
DBO₅	mg O ₂ /L	250,0	1964	1607	297	107
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	Análisis	116	100,5	100,5	100,5
Cloruros	mg/L	500,0	311,9	252,6	252,6	252,6
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	Análisis	647	453	453	453
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /L	Análisis	233,5	160	160	160
Sulfatos 420nm	mg/L	500,0	353	231	187	263
Sólidos sedimentables	mL/L	2,0	2,9	0,16	0,16	0,16
Sólidos Suspendedos Totales	mg/L	150	8,6	5,7	2,4	5,7
Color real	436 nm	Análisis	1,8555	1,208	1	1,256
	525nm	Análisis	1,705	1,096	0,845	1,126
	620nm	Análisis	1,6089	1,071	0,771	1,099
Turbiedad	NTU	-	2400	1096	690	637
<i>E. Coli</i>	UFC/ 100mL	-	4x10 ⁵	6,6 x10 ³	2,6 x10 ³	6
Coliformes Totales	UFC/ 100mL	-	4,3x10 ⁷	3,3 x10 ⁸	1x10 ⁶	1,2 x10 ³
Otras Enterobacterias	UFC/ 100mL	-	4,0 x10 ⁷	1,1 x10 ⁶	6,6 x10 ⁵	40

Como se pudo observar en el análisis de las muestras tratadas (Tabla 6) y en la Tabla 11 la elevada concentración de iones en el agua provocan la inhibición de la desinfección fotocatalítica y la degradación de contaminantes orgánicos, lo cual ha sido reportado por Chen y colaboradores [86] donde reportaron la inhibición de iones en el orden $NO_3^- < Cl^- < HCO_3^- < CO_3^{2-} < SO_4^{2-} < H_2PO_4^- < PO_4^{2-}$. El tratamiento se vio afectado notablemente por la

presencia del ion sulfato ya que en la planta 2 y 3 donde la concentración de este es mayor, la eficiencia en la desactivación del conjunto de bacterias fue menor que en la planta 1 donde la concentración de iones sulfato era menor. Se resalta igualmente que el floculante ayudo a remover parte de estos iones lo cual favorece el proceso fotocatalítico.

Se podría tener la opción de usar cloro para la desinfección del agua tratada pero se ha reportado en la literatura los efectos sobre la salud humana causados por los subproductos tóxicos generados en este tratamiento [88], como son los trihalometanos (THM), los cuales son generados por la reacción del cloro con la materia orgánica presente en el agua, la solución a este problema es la aplicación de alternativas eficientes como lo son los procesos avanzados de oxidación, razón por la cual se usó la fotocatálisis como tratamiento principal en esta investigación.

Evaluación del reciclado del fotocatalizador

La estabilidad del fotocatalizador se evaluó en el reciclaje del material en sucesivos ensayos de reacción a 30 W/m^2 . Para ello, se seleccionó el material que presentó el mejor desempeño fotocatalítico, TiO_2 comercial P25, se reutilizó en el tratamiento combinado floculación-fotocatálisis, después de cada reacción el fotocatalizador se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante 12 horas a 120°C .

En la Figura 37 se observa que después de dos experimentos de reciclado el fotocatalizador pierde efectividad por cada uso en la inactivación de las bacterias presentes en la muestra, siendo más notable el efecto en el seguimiento de *E. coli*. El mismo efecto es observado en la figura 38 en la DBO_5 esto debido a los residuos de las reacciones anteriores adsorbidos en la superficie del fotocatalizador.

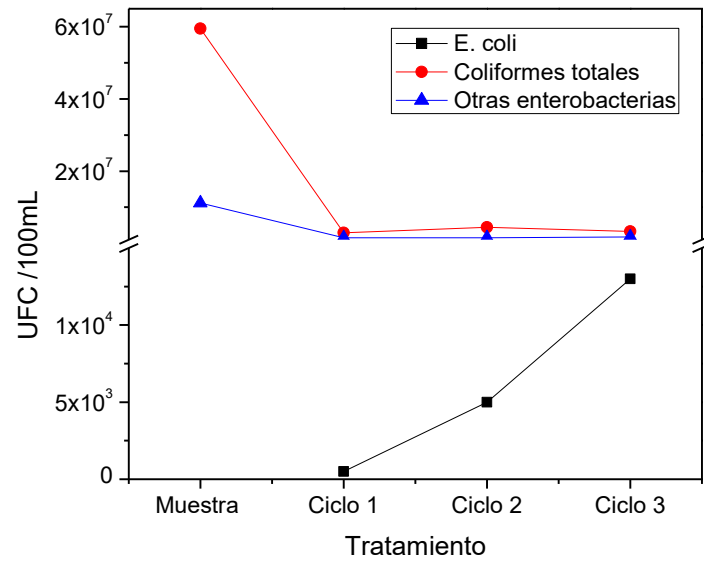


Figura 37. Cantidad de bacterias en UFC/100mL en los ciclos del fotocatalizador P25.

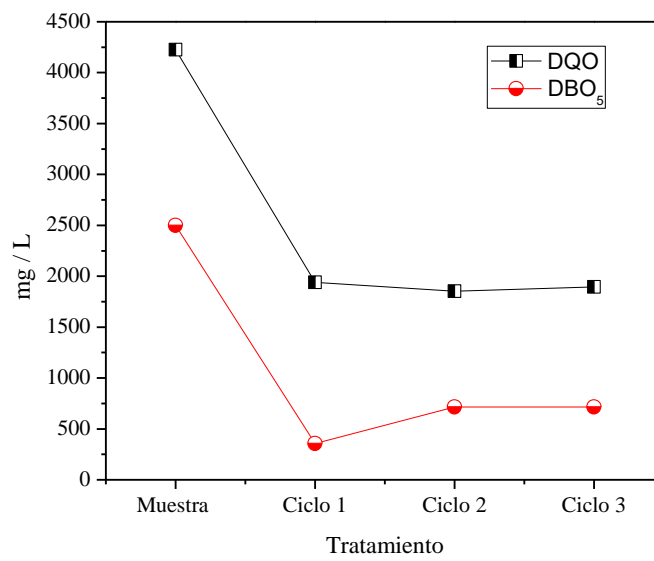


Figura 38. DBO₅ y DQO en la evaluación de los ciclos del fotocatalizador P25.

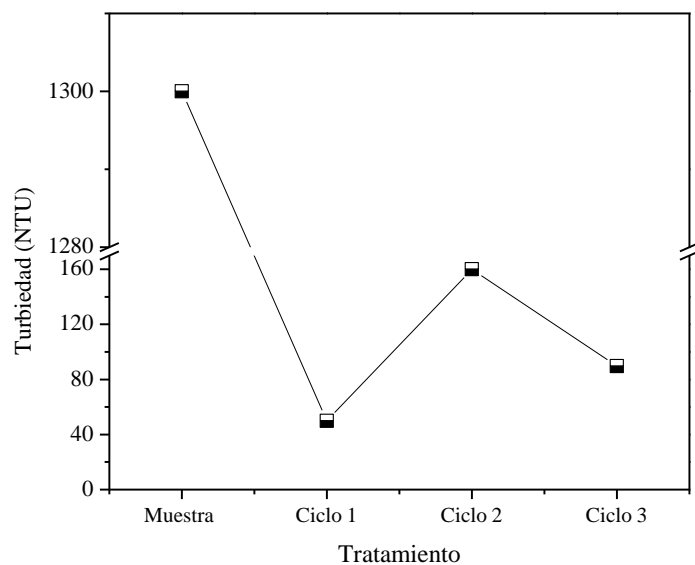


Figura 39. Turbiedad después del tratamiento en los reciclos del fotocatalizador P 25.

Sin embargo, es importante notar que la DQO decrece levemente (Figura 38) en el ciclo 3. En la figura 39 se observó que la turbiedad también presenta el mismo comportamiento, lo que indica que a través de lavados sucesivos después del reciclaje es posible la remoción de las especies adsorbidas y la recuperación de la actividad fotocatalítica.

5. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron los materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 modificado por sulfatación y fluorización, observándose que estas modificaciones permiten modular las características fisicoquímicas de este óxido, aumentando su área superficial y su grado de hidroxilación.
- La efectividad de diferentes materiales floculantes y fotocatalizadores se evaluó en el tratamiento de aguas residuales provenientes de diferentes empresas productoras de lácteos localizadas en el Departamento de Boyacá, las cuales presentan un alto grado de contaminación, excediendo los límites permitidos por la normatividad nacional para estos vertimientos.
- En general, se encontró que los tratamientos de floculación y fotocátalisis por separado, llevan a disminuir significativamente la carga contaminante de las aguas residuales de la industria de lácteos; sin embargo, es la combinación de los dos tratamientos primario y secundario, respectivamente, la que lleva a obtener la mayor efectividad en la inactivación bacteriana y en la disminución de los parámetros de interés en la normatividad de salud pública.
- Se encontró que el material que presenta la mayor efectividad en el tratamiento fotocatalítico fue el TiO_2 comercial P25, lo que se atribuye a la mejor homogeneidad en la suspensión del TiO_2 muestra debido a su menor tamaño de grano.
- Se evaluó la efectividad de los floculantes comerciales y del sintetizado en el laboratorio, el material más efectivo fue FL31N, debido a su alta carga catiónica que favorece así la interacción con la grasa, aminoácidos y bacterias, presentes en la muestra de agua residual.

- Se encontró que el método combinado Floculación (FL31N)-Fotocatálisis (P25) con intensidad de luz de 30 y 120 W/m² con 5 horas de exposición es viable en el tratamiento de aguas residuales de la producción industrial de lácteos, ya que se logró el cumplimiento del 85% de los parámetros exigidos en la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.
- En general, se evidenció que el tratamiento fotocatalítico llevado a cabo bajo condiciones experimentales más drásticas, representadas por una mayor intensidad de luz, mayor contenido de fotocatalizador y tiempo de reacción llevan a un aumento significativo de la Demanda Química de Oxígeno, lo que indica que se da la formación de un mayor número de intermediarios orgánicos de reacción con alta complejidad en su eliminación. Estos resultados se evidenciaron también por el aumento en el contenido de Carbono Orgánico Total.
- Por lo anterior, fue posible establecer que las mejores condiciones experimentales para llevar a cabo el tratamiento fotocatalítico de las aguas residuales derivadas de la producción industrial de lácteos son: uso de fotocatalizador P25, intensidad de luz de 30 W/m², flujo de oxígeno de 0,84L/h, agitación constante y 5 horas de tratamiento.
- Se plantea la potencial reutilización de la aguas tratadas por el método combinado en la irrigación de cultivos para la obtención de biocombustible, cultivos forestales de maderas, fibras y otros no comestibles, cultivos de pastos y forraje para consumo animal, ya que se logró la eliminación total de *E. coli*, Otros usos potenciales en la industria son la descarga de aparatos sanitarios, limpieza mecánica de vías, riego de vías para el control de material particulado.

6. RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos en la investigación se determina que es necesario abordar nuevas temáticas y explorar más a fondo sobre el tema, por tal razón a continuación se presentan algunas recomendaciones para trabajos futuros en el tratamiento de las aguas residuales de la industria de producción de lácteos.

Se recomienda realizar estudios de HLPC-masas a fin de confirmar la presencia de los compuestos intermediarios de reacción y su potencial tratamiento.

Analizar todos los parámetros exigidos en la resolución 1207 de 2014 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, para el uso de aguas tratadas ya que el proceso de floculación-fotocatálisis es muy eficiente en el tratamientos de las efluentes de la industria procesadora de lácteos.

Escalar el trabajo a nivel de planta piloto a fin de establecer las variables de aplicación del tratamiento ya que los empresarios que permitieron este estudio mostraron gran interés en tratar sus aguas por esta metodología.

7. REFERENCIAS

- [1] Encuesta Anual Manufacturera -EAM- Históricos [online]. Disponible en: www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos.
- [2] V. Brião and C. Granhen, “Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities.”, *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 4, pp. 487–497, 2007.
- [3] T. Britz and Y. Hung, “*Treatment of Dairy Processing Wastewaters*”, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [4] E. Valencia Denicia and M. L. Ramírez Castillo, ‘La industria de la leche contaminación del agua’, *Elem. Cienc. y Cult.*, vol. 16, pp. 27–31, 2009.
- [5] A. Tikariha and O. Sahu, “Study of Characteristics and Treatments of Dairy Industry Waste Water”, *J. Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 2, no. 1, pp. 16–22, 2014.
- [6] F. Omil and J. M. Garrido, “Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale”, *Water Res.*, vol. 37, pp. 4099–4108, 2003.
- [7] M. Lizarazo, Martha I. Orjuela “Sistemas De Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales En Colombia”, Monografía de especialización. Facultad de Medicina, Especialización en Administración en Salud Pública. Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [8] ‘Clouster de derivados lácteos de Boyacá. [online]. Disponible en: www.redcloustercolombia.com/clusters-en-colombia/iniciativa/
- [9] A. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications”, *Catalysts*, vol 3, pp. 189–218, 2013.
- [10] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, ‘Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends’, *Catal. Today*, vol. 147, pp. 1–59, 2009
- [11] M. García, O. Varga y colaboradores , *Estudio nacional del agua..* Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales – IDEAM. Bogotá, D. C., 2015.
- [12] Y. Andía., *Evaluación de plantas y desarrollo tecnologico. Tratamiento de agua: coagulación y floculación*, SEDAPAL. Lima. 2000.

- [13] R. Ramalho, *Tratamiento de aguas residuales*, Segunda ed. Editorial Reverté S.A., 1983.
- [14] Y. Lorenzo, ‘Estado del Arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación’, *Inst. Cuba. Investig. los Deriv. la caña azúcar*, vol. 40, pp. 10–17, 2006
- [15] M. & E. Incorporated, *Ingeniería de Aguas Residuales: tratamiento, vertido y reutilización*, 3rd ed. McGraw-Hill, 1998
- [16] M. I. Castellar and J. C. Osorio, “Estado del arte de la fotocatalisis solar como tecnica para la remocion de efluentes quimicos provenientes de laboratorios”, Trabajo fin de carrera. Programa ingenieria quimica. Universidad De San Buenaventura, 2012.
- [17] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun. ‘Photochemical Processes for Water Treatment’, *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993.
- [18] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2001, pp. 3–26.
- [19] J. Pey., “Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis Solar) Para tratamiento y reutilización de efluentes textiles.”, Tesis doctoral, Ingeniería textil y papelera Universidad Politecnica De Valencia, Valencia, 2008.
- [20] W. Glaze, “Drinking-water treatment with ozone”, *Env. Sci. Technol*, vol. 21, no. 3, pp. 224–230, 1987
- [21] S. Braslavsky, “Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 3, pp. 293–465, 2007
- [22] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, “ Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte.”, in *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogenea.*, Ed. Miguel A. Blesa. CYTED, Ed. La Plata. Argentina., 2001, pp. 51–76.
- [23] S. Parra, “Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects.”, Tesis doctoral , École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, 2001.
- [24] I. Arslan et al., “Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂ –photocatalysts”, *Appl. Catal. B Environ.* 26, vol. 26, pp. 193–206, 2000

- [25] A. Mills and S. Lee, “A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 152, pp. 233–247, 2002.
- [26] J. Murcia, E. Ávila-martínez, H. Rojas, J. Navío, and M. Hidalgo, “Study of the *E. coli* elimination from urban wastewater over photocatalysts based on metallized TiO₂”, *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 200, pp. 469–476, 2017.
- [27] K. Mcguigan, R. Conroy, H. Mosler, E. Ubomba-jaswa, and P. Fernandez-iba, “Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 236, pp. 29–46, 2012.
- [28] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, and H. Wake, “Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders”, *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 29, no. 1, pp. 211–214, 1985.
- [29] S. Helila, M. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez, B. Ohtani, F. Amano, S. Malato, and C. Guillard, “Solar photocatalysis : A green technology for *E. coli* contaminated water disinfection . Effect of concentration and different types of suspended catalyst”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , vol. 276, pp. 31–40, 2013
- [30] P. Rincon, S. Giraldo, C. Pulgarin. “Desinfección de agua por fotocátalisis. Aspectos básicos”, in *solar safe water*, Editorial UNSAM, San Martín, Buenos Aires, 2005, pp. 203–226
- [31] A. Sclafani, L. Palmisano, and M. Schiavello, ‘Influence of the Preparation Methods of TiO₂ , on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion’, *J. Phys. Chem.*, vol. 94, pp. 829–832, 1990.
- [32] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, pp. 33–177, 2004.
- [33] L. Hench and J. West, “The Sol-Gel Process”, *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.
- [34] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. García, S. Pedrosa-Jimenez, M. Tikhov, D. Wright, and R. Lambert, “Effective Visible Light-Activated B-Doped and B , N-Codoped TiO₂ Photocatalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 13790–13791, 2007.
- [35] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, “Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications ”, *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, pp. 1–20, 2013.

- [36] M. Hidalgo, J. Murcia, J. Navío, and G. Colón, “Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation”, *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 112–120, 2011.
- [37] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, and S. Mann, “One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets”, *CrystEngComm*, pp. 872–879, 2010.
- [38] J. Murcia, M. Hidalgo, J. . Navío, J. Araña, and J. Doña-Rodríguez, “Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO₂ modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 305–312, 2015.
- [39] D. Muggli and L. Ding, “Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 32, pp. 181–194, 2001.
- [40] M. Hidalgo, M. Maicu, A. Navío, and G. Colón, ‘Effect of Sulfate Pretreatment on Gold-Modified TiO₂ for Photocatalytic Applications’, pp. 12840–12847, 2009.
- [41] M. Maicu, M. C. Hidalgo, G. Colón, and J. A. Navío, “Comparative study of the photodeposition of Pt , Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol”, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 217, no. 2–3, pp. 275–283, 2011
- [42] G. Colón, M. Hidalgo, G. Munuera, and I. Ferino, “Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, pp. 45–59, 2006.
- [43] M. Maicu, “Estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en TiO₂ , sulfatado y no sulfatado, y modificado con Pt, Au y Pd.”, Tesis doctoral, Instituto de ciencias de materiales de Sevilla, Sevilla, 2010.
- [44] A. Jaramillo y A. Areiza . Análisis del Mercado de la Leche y Derivados Lácteos en Colombia (2008 – 2012). Superintendencia de industria y comercio. [online]. Disponible en: www.sic.gov.co/drupal/recursos_user/documentos/promocion_competencia/Estudio’, 2012.
- [45] El sector lechero aporta cerca de \$18 billones al PIB colombiano [online]. Disponible en: www.rcnradio.com/economia/sector-lechero-aporta-cerca-18-billones-al-pib-colombiano /.

- [46] M. Aider, D. De Halleux, and I. Melnikova, "Skim acidic milk whey cryoconcentration and assessment of its functional properties : Impact of processing conditions", *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 334–341, 2009.
- [47] J. Kushwaha et. al, "An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters An Overview of Various Technologies", *Food Sci. Nutr.*, pp. 37–41, 2011
- [48] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catal. Today*, vol. 53, pp. 51–59, 1999.
- [49] F. Garces and G. Peñuela, "Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas", *Rev. Selasallista*, vol. 2, no. 2, pp. 21–25, 2005.
- [50] L. Garcés, E. Mejía, J. Santamaría, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales", *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2003
- [51] E. Gil, "Fotocatalisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos", *Rev. Univ. EAFIT*, vol. Número 127, pp. 59–64, 2002.
- [52] C. Chen, P. Lei, and J. Zhao, "Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate / TiO₂ Cocatalysts . Intermediates and Mechanistic Study", vol. 38, no. 1, pp. 329–337, 2004.
- [53] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.", *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972
- [54] Citas combinadas [online]. Disponible en: <https://scholar.google.com.co/citations?user=ToiluS0AAAAJ&hl=es>
- [55] G. Lamas, C. Loures, A. Souza, R. Salazar, I. Oliveira, M. Silva, and H. Izário, "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dairy Wastewater Using Immobilized ZnO", *ISRN Chem. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012
- [56] J. Banu, S. Anandan, S. Kaliappan, Ick-Tae Yeom, "Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods", *Sol. Energy*, vol. 82, no. 9, pp. 812–819, 2008.
- [57] P. De Abreu, E. Pereira, C. Milton, and M. Campos, 'Acta Scientiarum Photocatalytic Oxidation Process (UV/H₂O₂ / ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater', vol. 11132, pp. 75–81, 2013.
- [58] J. Arroyave-Rojas, L. Garcés-Giraldo, and A. Cruz-Castellanos, "Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect", *Nova*, vol. 9, no. 15, pp. 32–37, 2011.




- [59] J. Murcia, M. Hidalgo, J. Navío, J. Araña, and J. Doña-Rodríguez, “Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 107–115, 2014.
- [60] V. Vaiano, G. Iervolino, G. Sarno, D. Sannino, L. Rizzo, J. J. Murcia Mesa, M. C. Hidalgo, and J. a. Navío, “Simultaneous Production of CH₄ and H₂ from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO₂ Catalysts”, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.*, pp. 1–12, 2015.
- [61] Base de datos Scopus [online]. Disponible en: www.scopus.com/home.url
- [62] E. Muñoz, L. Moreno, and O. Medina, “reparation of polymeric derivative from cassava starch (*Manihot esculenta* crantz) and its application as flocculant in waste water treatment”, *Ciencia en Desarrollo vol.3 No1.*, pp. 25–34, 2010
- [63] K. Lee and K. Choo, “Hybridization of TiO₂ photocatalysis with coagulation and flocculation for 1, 4-dioxane removal in drinking water treatment”, *Chem. Eng. J.*, vol. 231, no. july, pp. 227–235, 2013
- [64] Instructivo para toma de muestras de aguas residuales’, Ministerio de Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial, IDEAM, 2007.
- [65] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, ‘Resolución 0631 de 2015’, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Colombia, 2015.
- [66] A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg. Standard Methods for examination of wáter and wasterwater. Edición No 22 . 2014.
- [67] H. Zhang and J. F. Banfield, “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO₂ ”, *J. Phys. Chem.*, no. 120, pp. 3481–3487, 2000.
- [68] S. Tandom, J. Gupta. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi B*. 38 (1970) 363–367.
- [69] J. Guarín, “Optimización de las propiedades opticas y catalíticas del TiO₂ y su uso en la fotodegradación de contaminantes organicos bajo irradiacion UV-visible y visible” Trabajo de grado, Facultad de Ciencias, Programa de Quimica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia, 2015.

- [70] N. González, J. Contreras, F. López-Carrasquero, A. El-Halah, C. Torres, J. Prin, J. Benítez y B. Rojas de Gáscue, “Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de poliacrilamida y el biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)” *Interciencia*, vol. 38, pp. 430–436, 2013.
- [71] M. Litter, “Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, pp. 89–114, 1999.
- [72] J. Araña, E. T. Rendón, J. A. H. Melián, G. Colón, J. A. Nav, and J. P. Peña, “Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu”, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 215, pp. 153–160, 2004.
- [73] I. Carrizosa and G. Munuera, “Study of the Interaction of Aliphatic Alcohols with TiO₂”, *J. Catal.*, vol. 49, pp. 174–188, 1977.
- [74] J. Murcia, M. Hidalgo, J. Navio, J. Araña, and J. M. Doña-Rodríguez, “In situ FT-IR study of the adsorption and photocatalytic oxidation of ethanol over sulfated and metallized TiO₂”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 143, pp. 205–213, 2013.
- [75] J. Ding, J. Lin, J. Xiao, Y. Zhang, Q. Zhong, S. Zhang, L. Guo, and M. Fan, ‘Effect of Fluoride Doping for Catalytic Ozonation of Low-temperature Denitrification over Cerium-Titanium Catalysts’, *J. Alloys Compd.*, 2016.
- [76] W. El-Alami, D. Garzón Sousa, J.M. Díaz González, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, M. El Azzouzi, J. Araña. “TiO₂ and F-TiO₂ photocatalytic deactivation in gas phase.”, *Chem. Phys. Lett*, pp. 164–170, 2017.
- [77] G. Colón, M. C. Hidalgo, and J. A. Nav, “Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 45, pp. 39–50, 2003.
- [78] P. Connor and A. J. Mcquillan, “Phosphate Adsorption onto TiO₂ from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study”, *Langmuir*, vol. 4, no. 7, pp. 2916–2921, 1999.
- [79] S. Kataoka, E. Lee, M. Tejedor-tejedor, and M. A. Anderson, “Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, pp. 159–163, 2005.
- [80] M. . Vohra, S. Kim, and W. Choi, “Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium”, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, vol. 160, pp. 55–60, 2003.



- [81] J. Murcia, J. Navío, and M. . Hidalgo, “Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO_2 by platinisation”, *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 126, pp. 76–85, 2012.
- [82] M. Hidalgo, M. Maicu, J. Navio, and G. Colo, “Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO_2 ”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, pp. 49–55, 2008.
- [83] Q. Xiang, K. Lv, and J. Yu, “Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant (0 0 1) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air”, *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 96, no. 3–4, pp. 557–564, 2010
- [84] Y. Liu, J. Li, X. Qiu, and C. Burda, “Bactericidal activity of nitrogen-doped metal oxide nanocatalysts and the influence of bacterial extracellular polymeric substances (EPS)”, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, vol. 190, pp. 94–100, 2007.
- [85] T. Yoon, M. A. Ischay, and J. Du, “Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical syntheses”, *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 527–532, 2010.
- [86] A. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, and P. Peringer, “Interaction between *E . coli* inactivation and DBP-precursors — dihydroxybenzene isomers — in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO_2 ”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 139, pp. 233–241, 2001.
- [87] H. Chen, O. Zahraa, and M. Bouchy, “Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO_2 by inorganic ions”, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, vol. 108, pp. 37–44, 1997.
- [88] J. Rodriguez, U. Lugo, C. Rojas, C. Malaver, “Evaluación del proceso de la coagulación para el diseño de una planta potabilizadora”, *Umbral científico*, pp8-16, 2007.

8. ANEXOS

Anexo 1. Ejemplo de reporte de resultados de Demanda Química de Oxígeno.

 Uptc Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia		MACROPROCESO: ADMINISTRATIVOS PROCESO: GESTIÓN DE LABORATORIOS U . C . O PROCEDIMIENTO: PROCEDIMIENTO DEL SISTEMA REPORTE DE RESULTADOS		POR EL RESPETO, LA EXCELENCIA Y EL COMPROMISO SOCIAL UPETECISTA 	
Código: A-GL-E18-F05		Versión: 01		Página 1 de 1	
LABORATORIO		INGENIERÍA AMBIENTAL (UPTC)			
FECHA DE REPORTE DE RESULTADOS		24 DE ABRIL DE 2017			
CÓDIGO DE MUESTRA		IA - 066 - 2017			
DATOS DE MUESTREO					
PUNTO DE MUESTREO:		Tratamiento P25 - Planta 1 - 5.0 Horas			
MUNICIPIO - VEREDA:		Tunja - Laboratorio catálisis UPTC			
FECHA Y HORA DE MUESTREO:		10/04/2017 1:10 pm			
FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN:		17/04/2017 9:40 am			
FECHA Y HORA DE ANÁLISIS:		17/04/2017 10:00 am			
TIPO DE MUESTRA:		Agua tratada			
DATOS DEL SOLICITANTE					
ESTUDIO SOLICITADO POR	MÓNICA HERNANDEZ LAVERDE	E-mail	minisy71@gmail.com		
DIRECCIÓN DE USUARIO	Cra 15 # 4ª-36 Sogamoso	TELÉFONO	3114567443		
REPORTE DE RESULTADOS					
PARÁMETRO	MÉTODO	UNIDADES	RESULTADO		
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	SM-5520 D Método Reflujo cerrado - Colorimétrico	mg/L O ₂	1615		
OBSERVACIONES					
<p>Los resultados analíticos del presente informe se obtuvieron siguiendo los métodos enunciados, mediante procedimientos internos del sistema de calidad y corresponden exclusivamente a la muestra recolectada; este informe no se puede reproducir parcialmente, salvo previa autorización escrita del Laboratorio.</p>					
 ORLANDO VERGEL PORTILLO Profesor encargado del Laboratorio Edificio Centro de laboratorios Laboratorio de Ingeniería ambiental LN - 411 Extensión 2245					

Anexo 2. Ejemplo de reporte de resultados de grasas y aceites.

 Uptc Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia		MACROPROCESO: ADMINISTRATIVOS PROCESO: GESTIÓN DE LABORATORIOS PROCEDIMIENTO: PROCEDIMIENTO DEL SISTEMA REPORTE DE RESULTADOS			
Código: A-GL-E18-F05		Versión: 01		Página 1 de 1	

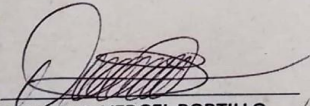
LABORATORIO		INGENIERÍA AMBIENTAL (UPTC)	
FECHA DE REPORTE DE RESULTADOS		08 JUNIO DE 2017	
CÓDIGO DE MUESTRA		IA - 099 - 2017	


DATOS DE MUESTREO			
PUNTO DE MUESTREO:	Caja de Inspección empresa de Lácteos		
MUNICIPIO - VEREDA:	Firavitoba		
FECHA Y HORA DE MUESTREO:	29/05/2017 11:50 am		
FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN:	30/05/2017 10:00 am		
FECHA Y HORA DE ANÁLISIS:	30/05/2017 11:00 am		
TIPO DE MUESTRA:	Agua Residual		

DATOS DEL SOLICITANTE			
ESTUDIO SOLICITADO POR	MÓNICA HERNANDEZ LAVERDE	E-mail	minisy71@gmail.com
DIRECCIÓN DE USUARIO	Cra 15 # 4ª-36 Sogamoso	TELÉFONO	3114567443

REPORTE DE RESULTADOS			
PARÁMETRO	MÉTODO	UNIDADES	RESULTADO
GRASAS Y ACEITES	SM-5520 B, Partición Líquido - Líquido Método Gravimétrico	mg/L	88.75


OBSERVACIONES Los resultados analíticos del presente informe se obtuvieron siguiendo los métodos enunciados, mediante procedimientos internos del sistema de calidad y corresponden exclusivamente a la muestra recolectada; este informe no se puede reproducir parcialmente, salvo previa autorización escrita del Laboratorio.

 ORLANDO VERGEL PORTILLO Profesor encargado del Laboratorio Edificio Centro de laboratorios Laboratorio de Ingeniería ambiental LN - 411 Extensión 2245
--



ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL DE ALTA CALIDAD
 RESOLUCIÓN 6963 DE 2010 MEN
 Avenida Central del Norte - PBX 7405626 Tunja


Anexo 3. Ejemplo de reporte de resultados de nitrógeno total y nitrógeno amoniacal.



Uptc
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

www.uptc.edu.co

POR LA ACADEMIA, LA CALIDAD
Y LA RESPONSABILIDAD SOCIAL
UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y
TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**LABORATORIO DE ANALISIS
DE ALIMENTOS**

NORMA: RNE-001
Hoja 1 De 1

REPORTE DE RESULTADOS DE ANÁLISIS

ANÁLISIS PROXIMAL

RRA-49

FECHA: 7 de diciembre de 2016

SOLICITANTE: MÓNICA SIRLEY HERNÁNDEZ LAVERDE C.C.: 46.386.906 CEL: 3114564443 CÓD: 201614047

MUESTRA 1: AGUA RESIDUAL PLANTA #1

MUESTRA 2: AGUA RESIDUAL PLANTA #2

MUESTRA 3: AGUA RESIDUAL PLANTA #3

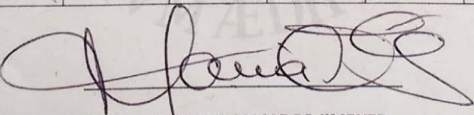
MUESTRA 4: AGUA RESIDUAL PLANTA #4

MUESTRA 5: AGUA RESIDUAL PLANTA #5

MUESTRA 6: AGUA RESIDUAL PLANTA #6

OBJETO: Determinación de Nitrógeno Total y Nitrógeno Amoniacal

PARAMETRO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	MUESTRA 6	MÉTODO
% NITRÓGENO TOTAL	0.02	0.03	0.02	0.17	0.06	0.02	Kjeldahl
NITRÓGENO AMONIAAL (mgN)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	óxido de Magnesio y Destilación Kjeldahl



MARIA DEL CARMEN CAMARGO JIMENEZ
QUÍMICO DE ALIMENTOS
Matrícula Profesional No. PQA-0424
U. P. T. C. Tunja

Modificación N°

Fecha :

Edición N° 01

Elaboró:

Revisó:

Aprobó:

Fecha:

ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL
DE ALTA CALIDAD
MULTICAMPUS
RESOLUCIÓN 3910 DE 2015 MEN

Avenida Central del Norte
PBX 7405626 Tunja

Anexo 4. Ejemplo de reporte de resultados de Potencial Zeta.



Grupo de Ciencia de los Materiales
Universidad de Antioquia
Calle 62 No.52-59 SIU Torre 1 Lab 310
Medellín (Colombia)
Tel: 2198548-2198545 Fax: 2198550
betty.lopez@udea.edu.co



03 de noviembre de 2017

1. CLIENTE:

Mónica Hernández
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
monica.hernandez06@uptc.edu.co

2. IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS:

- Aplicación FL-40N
- Aplicación FL-31N
- Floculante FL-31N
- Floculante FL-40N

3. SERVICIO SOLICITADO POR EL CLIENTE:

- Análisis de Potencial Z

4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:

De cada muestra sin diluir se tomó la cantidad necesaria para llenar las celdas del tipo DTS1070, en las cuales se realizó el análisis.

5. EQUIPOS

- Zetasizer Nano Series – Nano Z, Marvern
- pH-metro SCHOTT handylab pH 11

6. CONDICIONES DEL ANÁLISIS

El análisis se realiza a 25 °C por triplicado para cada muestra en celdas de plástico DTS1070.

7. RESULTADOS DEL ENSAYO

En la tabla 1 se observan los resultados obtenidos al realizar cada medición de Potencial Z y en la tabla 2 se observa el promedio para el Potencial Z y la

conductividad, además de la desviación estándar de los parámetros mencionados anteriormente obtenida para cada muestra.

Tabla 1: Resultados obtenidos tras la medición de Potencial Z de cada muestra por triplicado

Nombre de la muestra	Temperatura (°C)	Potencial Z (mV)	Conductividad (mS/cm)
Aplicacion FL-40N 1	25,0	-11,70	4,5800
Aplicacion FL-40N 2	25,0	-12,20	5,4600
Aplicacion FL-40N 3	25,0	-13,80	5,7700
Aplicacion FL-31N 1	24,9	-1,33	4,5700
Aplicacion FL-31N 2	24,9	-1,52	5,3700
Aplicacion FL-31N 3	24,9	-1,73	5,6800
Floculante FL-31N 1	25,0	37,10	0,0750
Floculante FL-31N 2	25,0	31,80	0,0725
Floculante FL-31N 3	25,0	33,30	0,0729
Floculante FL-40N 1	25,0	-41,20	0,0283
Floculante FL-40N 2	25,0	-45,30	0,0294
Floculante FL-40N 3	25,0	-39,90	0,0283



Tabla 2: Promedio y desviación estándar para las mediciones de Potencial Z y Conductividad de cada muestra

Nombre de la muestra	pH	Potencial Z (mV)	Desviación estándar	Conductividad (mS/cm)	Desviación estándar
Aplicacion FL-40N	4,32	-12,57	1,10	5,27	0,6173
Aplicacion FL-31N	4,53	-1,53	0,20	5,21	0,5727
Floculante FL-31N	4,40	34,07	2,73	0,07	0,0013
Floculante FL-40N	6,35	-42,13	2,82	0,03	0,0006

Betty Lucy López O.
Coordinadora Grupo Ciencia de los
Materiales
(CIENMATE).
betty.lopez@udea.edu.co

Carlos Enrique Navarro Ch.
Químico.
cienmateequipos@gmail.com

Anexo 5. Ejemplo de reporte de resultados de Turbiedad.

 Uptc Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia		MACROPROCESO: ADMINISTRATIVOS PROCESO: GESTIÓN DE LABORATORIOS PROCEDIMIENTO: PROCEDIMIENTO DEL SISTEMA REPORTE DE RESULTADOS		POR EL RESPETO, LA EXCELENCIA Y EL COMPROMISO SOCIAL UPETECISTA 	
Código: A-GL-E18-F05		Versión: 01		Página 1 de 1	


LABORATORIO		INGENIERÍA AMBIENTAL (UPTC)	
FECHA DE REPORTE DE RESULTADOS		01 DE JUNIO 2017	
CÓDIGO DE MUESTRA		IA - 085 - 2017	

DATOS DE MUESTREO			
PUNTO DE MUESTREO:	Tratamiento FL - 31N		
MUNICIPIO - VEREDA:	Tunja - Laboratorio Catálisis UPTC		
FECHA Y HORA DE MUESTREO:	24/05/2017 10:00 am		
FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN:	24/05/2017 10:17 am		
FECHA Y HORA DE ANÁLISIS:	24/05/2017 11:00 am		
TIPO DE MUESTRA:	Agua tratada		

DATOS DEL SOLICITANTE			
ESTUDIO SOLICITADO POR	MÓNICA HERNANDEZ LAVERDE	E-mail	minisy71@gmail.com
DIRECCIÓN DE USUARIO	Cra 15 # 48-36 Sogamoso	TELÉFONO	3114567443


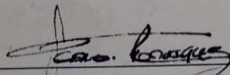
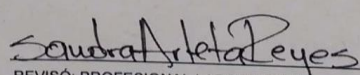
REPORTE DE RESULTADOS			
PARÁMETRO	MÉTODO	UNIDADES	RESULTADO
TURBIEDAD	SM, 2130B, NEPHELOMETRIC METHOD	NTU	95

OBSERVACIONES
<p>Los resultados analíticos del presente informe se obtuvieron siguiendo los métodos enunciados, mediante procedimientos internos del sistema de calidad y corresponden exclusivamente a la muestra recolectada; este informe no se puede reproducir parcialmente, salvo previa autorización escrita del Laboratorio.</p>

 ORLANDO VERGEL PORTILLO Profesor encargado del Laboratorio Edificio Centro de laboratorios Laboratorio de Ingeniería ambiental LN - 411 Extensión 2245
--

ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL DE ALTA CALIDAD RESOLUCIÓN 6963 DE 2010 MEN

Anexo 6. Ejemplo de reporte de resultados de Carbono Orgánico Total

	LABORATORIO DE PRUEBAS Y ENSAYOS <small>Formato: I-AA-00</small>	PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA FACULTAD DE INGENIERÍA DEPARTAMENTO INGENIERÍA CIVIL <small>Cra 7 No. 40-62 - Edificio José Gabriel Maldonado S.J. Bogotá Tel.: (57-1) 3208320 Ext. 5268/69 Fax: Ext. 5373</small>			
ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO DE AGUAS INFORME DE ENSAYO					
CÓDIGO ORDEN: 105-17 PROYECTO: ---		CLIENTE: Mónica Sirley Hernández Laverde DIRECCIÓN: Cra 14 # 4A-36 Sogamoso, Boyacá			
Referencia: 105-1 Localización: --- Descripción Visual: Agua de color blanca		Muestra: Agua residual Fecha de Muestreo: --- Fecha de Recepción: 2017-08-30			
1. CONDICIONES DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA*					
Temperatura	(°C)	20	Tipo de preservación	---	
Volumen de muestra	(L)	0,1	Tipo de recipiente	Vidrio	
2. RESULTADOS DE ENSAYO					
ENSAYO	MÉTODO	REPORTE	INCERTIDUMBRE	UNIDAD	FECHA DE ANÁLISIS
Carbono Orgánico Total (TOC)	S.M. 5310 B	11115	---	mgCOT/L	2017-09-08
<small>* La información registrada en el numeral 1 hace referencia a las condiciones con las cuales se recibe las muestras en el laboratorio **Este informe no podrá ser reproducido parcialmente, excepto cuando se haya obtenido previamente permiso por escrito del laboratorio que lo emite. ***Los resultados contenidos en este informe sólo hacen referencia al momento y condiciones en que se realizaron los ensayos de las muestras relacionadas. **** El valor reportado corresponde a la incertidumbre calculada con un nivel de confianza del 95% y un factor de expansión k=2.</small>					
OBSERVACIONES: <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>					
 PROCESÓ: COORDINADOR DE LABORATORIO			 REVISÓ: PROFESIONAL LABORATORIO		

Archivo: 105-1
Revisión: 2016-06-13 V3

Página: 1 de 1